

SÉRIE A, N° 2737

N° D'ORDRE : 3610

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

DENIS PAPÉE

- 1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE D'ADSORBANTS
MINÉRAUX. ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE ET DE
LA TEXTURE DE VARIÉTÉS D'ALUMINE ET DE SILICE.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 mars 1953 devant la Commission d'Examen :

MM. RIBAUD,	} <i>Président.</i>	
BAUER,		} <i>Examineurs.</i>
CHRÉTIEN.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1955

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

DENIS PAPÉE

- 1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE D'ADSORBANTS MINÉRAUX. ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE ET DE LA TEXTURE DE VARIÉTÉS D'ALUMINE ET DE SILICE.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 mars 1953 devant la Commission d'Examen :

MM. RIBAUD,	}	<i>Président.</i>
BAUER,		<i>Examineurs.</i>
CHRÉTIEN.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	KASTLER	T	Physique.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	EPHRUSSI	T	Génétique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	BAUER	T	Chimie-Physique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	RIVIERE	T	Géologie (P.C.B.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	LUCAS	T	Physique.
JOB	T	Chimie générale.	A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	ARNULF		Optique appliquée.
COMBES	T	Physiologie végétale.	MAX MORAND		Physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	SOLEILLET		Physique.
PÈRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DANJON	T	Astronomie.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	JANET	T	Mathématiques générales.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PETIT	T	Biologie maritime.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique et atmosphérique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	THELLIER		Physique du Globe.
AUBEL	T	Chimie biologique.	AUDUBERT		Électrochimie.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	L'HÉRITIER		Génétique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	GRIVET	T	Radio Électricité.
CABANNES	T	Recherches physiques.	PONCIN		Mécanique des fluides.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DUBREIL		Mathématiques générales.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
WYART	T	Minéralogie.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	JUNG	T	Pétrographie.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	TRILLAT		Physique (P. C. B.).
MONNIER		Physiologie générale.	WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	LICHNEROWICZ		Mathématiques générales.
ROCARD	T	Physique.	JACQUINOT		Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	DESTOUCHES		Théories physiques
LAFFITTE	T	Chimie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
FAVARD	T	Mécanique générale	AMIEL		Chimie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe	HOCART		Minéralogie.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	MACHEBEUF		Microbiologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	COUTEAUX		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY		Biologie animale (P. C. B.).
			CHOQUET		Calcul différentiel
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MES PARENTS,

A MON MAITRE,

Monsieur ANDRÉ CHRÉTIEN,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur André CHRÉTIEN, Professeur de Chimie Minérale à la Sorbonne. Je suis heureux d'exprimer à mon Maître ma profonde reconnaissance pour les conseils judicieux qu'il m'a prodigués au cours des années passées dans son laboratoire. Je ne saurais oublier le soutien moral qu'il m'a accordé en une période difficile.

Je garde le souvenir des moments agréables passés parmi mes camarades de laboratoire et je pense tout particulièrement à Maurice DAVION.

Ce travail a été réalisé sous le patronage de la Compagnie PECHINEY; Monsieur Maurice FRÉJACQUES, Directeur des Recherches de la Compagnie, l'a suivi avec un intérêt dont je le remercie très respectueusement.

Je remercie vivement Monsieur Robert TERTIAN, Directeur de Laboratoire de Rayons X de la Compagnie PECHINEY et Mademoiselle Régine HOUSSEMAINE pour leur bienveillant concours.

Je prie Monsieur Gustave RIBAUD, Membre de l'Institut, et Monsieur Emile BAUER, Professeur à la Sorbonne, de vouloir bien agréer l'expression de ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du Jury de thèse.

Contribution à la connaissance d'adsorbants minéraux. Evolution de la structure et de la texture de variétés d'alumine et de silice,

INTRODUCTION

Les méthodes employées dans l'étude des adsorbants et des supports de catalyseurs peuvent être classées en deux groupes.

Le premier comprend les recherches fondamentales concernant la nature du produit. Ces recherches utilisent l'observation de différents phénomènes: adsorption, diffusion de gaz, diffraction de rayons X et d'électrons, radioactivité, ou la mesure de propriétés physiques. Elles exigent souvent une longue préparation des échantillons, des opérations délicates ou la mise en œuvre d'appareillages importants.

On peut ranger dans un second groupe les tests ou mesures rapides qui fournissent seulement une indication sur une propriété du produit. Cette indication n'a parfois qu'une valeur relative et il est nécessaire de vérifier qu'elle est liée d'une façon simple à la propriété étudiée. L'intérêt de ces mesures réside dans la simplicité et la rapidité de leur réalisation.

Nous étudions quatre produits — deux variétés d'alumine et deux de silice — au moyen de différentes méthodes, en cherchant pour chacun d'eux la relation entre l'évolution de la structure et celle des propriétés adsorbantes.

La confrontation des résultats permet d'examiner l'aptitude de chaque méthode à caractériser ces propriétés et leur évolution.

I. — Traitement thermique des produits.

Les produits sont utilisés sous forme de poudre ou de pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre obtenues par compression à sec sous 1 000 kg environ (*). La calcination est réalisée soit sous pression atmosphérique dans un four à moufle électrique, soit sous le vide d'une pompe à diffusion de mercure.

Les échantillons obtenus sont soumis à la diffraction des rayons X et des électrons.

VARIÉTÉS D'ALUMINE.

On désignera sous le terme d'alumine anhydre l'ensemble des formes de transition dénommées antérieurement alumine gamma, réservant les lettres grecques à chacune des phases caractérisées dans la nomenclature de STUMPF

(*) Les échantillons ont été préparés à l'Atelier de catalyseurs de la Badische Anilin und Soda Fabrik (Ludwigshafen s/Rh.) grâce à l'obligeance de M. K. WIMMER.

(1) et la publication récente de THIBON, CHARRIER et TERTIAN (2).

Boehmite. — Elle est préparée par réaction d'ammoniac et de nitrate d'aluminium à pH 7,5 et à la température ordinaire.

La teneur en eau totale est 35,2 %, mais 14,6 % s'éliminent sous l'effet d'un dégazage sous vide à 25°. Le produit ainsi obtenu possède la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,92 \text{ H}_2\text{O}$ et présente donc un excès d'eau par rapport à la composition théorique de la boehmite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'examen aux rayons X permet de distinguer dans le produit:

- le constituant principal, boehmite, qui présente un diagramme relativement diffus;
- une certaine quantité d'hydrargillite à grains assez gros.

La calcination sous pression atmosphérique provoque l'évolution suivante:

- a) un traitement prolongé à 200° n'altère aucun constituant;
- b) un chauffage de 2 h à 300° suffit pour faire disparaître l'hydrargillite; on décèle des traces d'alumine éta; l'hydrargillite se transforme partiellement en boehmite qui se confond avec la boehmite initiale et en une forme d'alumine anhydre très diffuse.
- c) à 400°, on obtient de l'alumine éta à côté d'un résidu de boehmite.

d) à partir de 500°, un chauffage de courte durée (2 h) transforme tout le produit en alumine éta, qui demeure stable dans tout le domaine étudié, jusqu'à 800°.

La calcination à la température de transformation — 400° — met en évidence la non-homogénéité de la phase boehmite: l'alumine éta apparaît déjà après un chauffage de 15 mn, la proportion de boehmite résiduelle étant encore importante; cette proportion diminue lorsque la durée de la calcination augmente, tandis que le diagramme de la boehmite devient moins diffus; après 24 h, il ne reste que des raies très fines. La fraction de boehmite bien cristallisée provient soit du produit initial, soit de la transformation de l'hydrargillite. La fraction de boehmite la moins bien organisée, à caractère de gel, est la moins stable; sa décomposition, au cours du chauffage, est progressive.

En accord avec ces résultats, les courbes de déshydratation sous vide (SV) et sous pression atmosphérique (PA) ne présentent ni palier horizontal, ni changement de pente accentué — indices d'une structure bien cristallisée — mais une diminution relativement uniforme de la teneur en eau entre 100 et 400° (fig. 1).

Bayérite. — Elle est obtenue par barbotage de gaz

carbonique dans une solution d'aluminate de sodium à 20°.

La teneur en eau totale est 30,6 %. Après dégazage sous vide à 25° la teneur en eau de constitution est de 24,5 % inférieure à celle de la bayerite pure (34,6 %). Le produit renferme, en effet, une quantité notable d'alumine éta.

L'étude de la décomposition thermique permet les observations suivantes :

a) un résidu de bayerite subsiste encore après calcination de 170 h à 200°, sous pression atmosphérique;

b) à 250°, la disparition de la phase bayerite est totale;

c) au-dessus de cette température; un chauffage très court — 15 mn — suffit pour réaliser la transformation complète en alumine éta; la prolongation du chauffage ne modifie plus le diagramme;

d) les diagrammes d'alumine éta sont moins diffus que les diagrammes correspondants des produits de décomposition de la boehmite.

L'ensemble de ces observations suggère que la bayerite étudiée est bien cristallisée.

Les courbes de déshydratation (fig. 1) indiquent que la plus grande partie de l'eau de constitution est éliminée dans un intervalle étroit de température. La courbe de déshydratation sous pression atmosphérique est décalée par rapport à celle de déshydratation sous vide de 50° environ vers les températures élevées. Un résultat analogue a été obtenu récemment pour la décomposition d'une hydrargillite (3). Toutefois, un palier horizontal, correspondant à un arrêt de la déshydratation, n'a pas été observé ici. Il semble que cet arrêt correspond à la formation intermédiaire de boehmite, qui n'a pu être décelée sur aucun des échantillons présents. Dans le domaine de 200 à 300°, la courbe de déshydratation présente une pente sensiblement linéaire; la teneur en eau varie de 9 à 5 %.

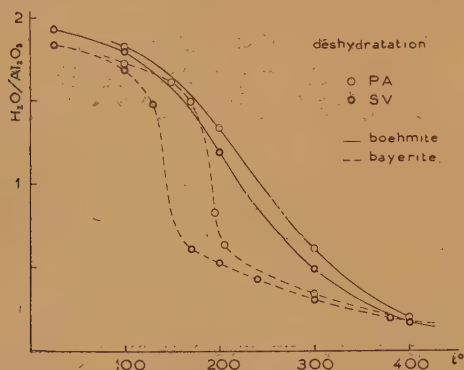


Fig. 1. — Déshydratation des aluminés.

Caractère chimique des aluminés. — Les propriétés chimiques des hydroxydes d'alumine ont été étudiées par FRICKE et HÜTTIG. Le premier (4) détermine le rapport des quantités adsorbées d'anion et de cation dans le cas d'un électrolyte, le second (5) l'adsorption de colorants acides et basiques.

Cette dernière méthode a été employée avec deux colorants de caractère différent, l'un basique (bleu de méthylène IAD = B.M.), l'autre acide (vert d'alizarine G = V.A.). La quantité adsorbée, exprimée en mg/g, est déterminée par colorimétrie, après agitation de l'alumine pulvérisée en suspension dans une solution aqueuse du colorant.

On constate que la boehmite et ses produits de décomposition ont des propriétés franchement basiques et n'adsorbent pas le bleu de méthylène. La bayerite, plus acide, adsorbe les deux colorants. Calcinée à 300°, elle présente un maximum marqué de l'adsorption de vert d'alizarine; cette exaltation du caractère basique correspond à un état intermédiaire très actif, consécutif à la disparition de la bayerite.

TABLEAU I.

Température de calcination		100°	300°	400°	500°	700°	900°
Boehmite.....	V. A.	148	105		63	66	
	B. M.	0	0		0	0	
Bayerite.....	V. A.	35	95	27	20,5	19,5	10
	B. M.	4	5		12,5	13,5	15,5

Un fait analogue a été signalé par FRICKE (6), le produit de départ étant toutefois une boehmite, qui possède elle-même des propriétés plus basiques que la bayerite. Les produits de calcination de la bayerite à des températures plus élevées présentent un caractère de plus en plus acide à mesure que décroît leur surface spécifique: l'adsorption de vert d'alizarine diminue, tandis que celle de bleu de méthylène augmente.

Vitesse de déshydratation. — Les deux produits ont un comportement différent au cours de la calcination à une température donnée. On peut caractériser la vitesse de déshydratation par le rapport R, de la quantité d'eau éliminée au cours de la première partie de l'opération (par exemple pour une durée égale à 20 % de la durée totale) à la quantité d'eau maximale, éliminée lorsque la constance de poids est atteinte. Afin d'éliminer l'influence des conditions opératoires, les essais sous pression atmosphérique ont été réalisés simultanément sur les quantités des deux produits telles que les pertes d'eau soient voisines.

Les valeurs suivantes de R sont obtenues pour la calcination à 200 et 400° :

Boehmite: 96 % à 200°; 89 % à 400°

Bayerite: 80 % — ; 95 % —

La première température correspond à la destruction de la structure de la bayerite et c'est pourquoi ce produit atteint plus lentement la constance de poids. Aux températures supérieures, au contraire, la bayerite se décompose rapidement, tandis que l'établissement de l'équilibre est plus lent pour la boehmite en raison de l'état mal cristallisé de celle-ci.

Dans le cas de la calcination de la bayerite sous vide à 170°, une pression résiduelle inférieure à 10^{-2} mm Hg n'est obtenue qu'après 38 h, alors que quelques heures suffisent pour réaliser le vide à des températures plus élevées. Ce résultat indique que la température de 170° est peu supérieure à la température théorique de décomposition de la bayerite.

L'ensemble des résultats précédents est en accord avec l'allure des courbes de déshydratation: l'équilibre en un point est atteint d'autant plus rapidement que la pente y est plus faible.

Diffraction des électrons (*). — Les diagrammes correspondants fournissent les mêmes indications que ceux des rayons X, à une exception près: la boehmite en pastilles, calcinée à 400°, ne donne que les raies de l'alumine éta, alors qu'aux rayons X, on observe encore un résidu de boehmite.

Cette différence illustre le fait que pour cet échantillon la destruction de la boehmite est totale à la surface des particules — domaine de la diffraction des électrons — et non à l'intérieur.

VARIÉTÉS DE SILICE.

Les deux produits étudiés sont préparés à partir des mêmes réactifs. Leurs propriétés très différentes sont une conséquence du mode opératoire choisi.

(*) Cette étude a été faite au Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S. Nous prions son Directeur, M. le Professeur TRILLAT, d'accepter nos vifs remerciements.

— Le *gel de silice* est le résultat d'une gélification lente, réalisée par introduction d'une solution de silicate de sodium dans une solution d'acide sulfurique à température inférieure à 20°. Le pH final est inférieur à 4 et la gélification commence après 5 à 6 h.

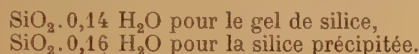
— La *silice précipitée* est obtenue par l'opération inverse : précipitation rapide par introduction d'acide sulfurique dans une solution de silicate de sodium, à 25°, en présence d'ammoniaque.

Les gels de silice sont élaborés au cours d'un processus de polycondensation de l'acide orthosilicique, $\text{Si}(\text{OH})_4$, qui aboutit à la formation de réseaux bi- ou tridimensionnels (7). L'eau de constitution proviendrait des éléments de surface de ces réseaux, de formule :



ou des hydroxydes de l'acide silicique ayant subi une polycondensation peu poussée.

Nos deux produits présentent une composition peu différente :



Ces valeurs sont obtenues aussi bien après séchage à 105° que dégazage sous vide à 25° jusqu'à poids constant.

L'influence du mode de préparation se manifeste dans un comportement différent des deux produits au cours de la déshydratation (fig. 2).

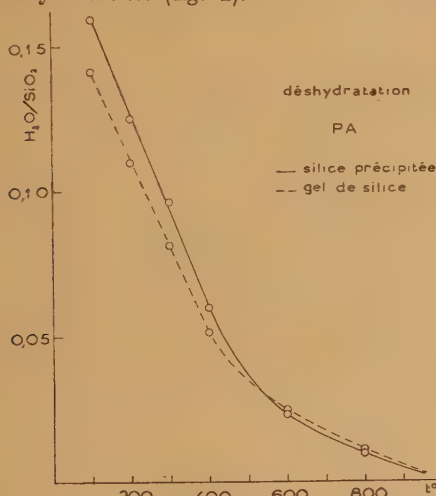


Fig. 2. — Déshydratation des silices.

On observe que jusqu'à 500°, le départ d'eau est une fonction linéaire de la température, ce qui indique l'absence d'un composé défini ou d'un mode de liaison particulier de cette partie de l'eau de constitution. Au delà de cette température, les courbes s'inversent : pour le gel de silice, dont la teneur en eau initiale était plus faible, l'élimination des dernières traces d'eau est plus difficile et s'accompagne d'une modification profonde de la texture.

Les résultats d'adsorption de bleu de méthylène en solution, exprimés en mg/g, illustrent cette différence de comportement :

TABLEAU II.

Calcination	100°	300°	500°	600°	700°	800°	900°
Gel de silice.....	130	112	112	110	89	45	7
Silice précipitée.....	100	100	102	104	91	67	45

Le pouvoir adsorbant de la silice précipitée diminue progressivement jusqu'aux températures élevées, tandis que celui du gel de silice subit une chute rapide au delà de 700°.

L'examen aux rayons X permet les observations suivantes (*) :

— Pour le gel de silice, une raie fine, probablement de cristobalite, apparaît après calcination à 800°, indiquant déjà une amorce de cristallisation. A 900°, la phase cristallisée devient plus importante. A 1 000°, la phase amorphe a disparu et on obtient un diagramme net de cristobalite.

— Pour la silice précipitée, ce n'est qu'à 900° que l'on observe un élargissement de l'anneau amorphe et l'apparition d'une raie de la cristobalite (à 2,5 Å). L'échantillon calciné à 1 000° est constitué par du quartz assez bien cristallisé.

La différence de texture des deux produits est mise en évidence par l'évolution de leur densité apparente sous l'effet de la compression. Comparons, dans ce but, la densité apparente d'une même fraction granulométrique de poudre et celle des pastilles obtenues par compression.

	Poudre	Pastilles
Gel de silice.....	0,58	0,80
Silice précipitée.....	0,34	0,61

La densité apparente du gel de silice est plus élevée, mais l'accroissement réalisé par le pastillage n'est que de 38 %, alors qu'il est de 81 % pour la silice précipitée.

Nos observations peuvent se résumer comme suit :

Le *gel de silice* est constitué par un réseau compact de polycondensation dans lequel un certain nombre d'hydroxydes est nécessaire pour maintenir la texture du produit. Ce nombre critique est très réduit, puisqu'il correspond approximativement à la composition $\text{SiO}_2 \cdot 0,015 \text{ H}_2\text{O}$, soit 10 % de l'eau de constitution initiale.

La *silice précipitée* est constituée de particules distinctes. Elle possède une texture plus dégagée sur laquelle la compression n'est pas sans influence. L'eau de constitution est probablement répartie entre des éléments de degré de condensation variable. Il n'y a pas pour ce produit de teneur en eau critique et ses propriétés sont plus stables à l'égard de la température.

Cette interprétation sera confirmée plus loin par l'examen de la texture des produits. Elle est en accord avec les résultats obtenus récemment par IMELIK, TEICHNER et Mlle CARTERET (8, 9). Ces auteurs ont préparé deux gels par addition de formol à une solution de silicate de sodium : le gel A, obtenu à partir d'une solution diluée, présente des propriétés analogues à celles de notre gel de silice ; le gel F, préparé à partir d'une solution concentrée de silicate, est comparable à la silice précipitée.

II. — Adsorption d'azote.

Les différentes équations d'adsorption se réduisent à une relation linéaire entre la pression d'équilibre et la quantité adsorbée pour les faibles valeurs de cette dernière. Dans le cas de l'adsorption d'un gaz au-dessus de sa température critique, le domaine de validité de la relation linéaire s'étend jusqu'à des pressions importantes. La chaleur différentielle d'adsorption est alors constante. Elle peut être calculée, à partir des pressions correspondant pour

(*) L'examen a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne par M. B. IMELIK que nous remercions bien vivement.

deux isothermes voisines à la même quantité adsorbée « a », au moyen de l'équation de Clapeyron

$$q = RT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_a$$

HANSEN (10) a montré récemment que cette façon d'appliquer l'équation de Clapeyron est correcte lorsque la quantité adsorbée est faible.

Nous avons étudié l'adsorption d'azote à -21° , 0° , $+25^\circ$ dans l'intervalle de pression de 5 à 400 mm Hg par une méthode basée sur la mesure des volumes gazeux (*).

Appareillage.

Il se compose de trois parties :

a) Les pompes à vide. Le vide primaire est fourni par une pompe à palettes, le vide secondaire par une pompe à diffusion de mercure donnant une pression résiduelle inférieure à 10^{-2} mm Hg.

b) La préparation de l'azote. L'azote comprimé est détendu, puis purifié par passage successif sur les réactifs suivants :

Cu réduit, chauffé à 800° — KOH solide — SO_4H_2 — P_2O_5 .

c) Le dispositif d'adsorption. Il comprend une jauge de MacLeod, utilisée uniquement pour le contrôle du vide et la partie servant aux mesures, limitée par deux robinets à vide, et dont le volume a été déterminé par remplissage de mercure. Les éléments en sont :

— un manomètre à mercure avec cathétomètre, au $1/10$ de mm;

— un récipient tampon, maintenu à 0° ;

— une ampoule à adsorption munie d'un robinet à vide permettant les pesées. Elle peut être introduite dans un four électrique mobile pour le dégazage et plongée dans un thermostat pour les mesures.

Les températures constantes ont été obtenues par les moyens suivants :

$+25^\circ$ — thermostat à eau, avec résistance électrique commandée par un régulateur

0° — mélange de glace finement pilée et d'eau

$-21,2^\circ$ — solution de NaCl de concentration correspondant à l'eutectique et maintenue à température constante par introduction de neige carbonique.

Préparation des échantillons.

Les produits sont généralement séchés pendant 24 h à l'étuve à 110° , puis calcinés pendant 24 h au four électrique à température constante. Ils sont ensuite disposés dans une ampoule munie d'un robinet à vide.

Le dégazage a lieu sur le dispositif d'adsorption. Dans le cas des poudres, on doit opérer avec prudence, pour éviter des départs brusques de gaz ou d'humidité qui provoquent des entraînements de produit. La montée en température est réalisée lentement; le dégazage dure de 2 à 8 h; il est poursuivi jusqu'à ce que le vide au-dessus de l'échantillon, isolé de la pompe à vide, soit encore inférieur à 10^{-2} mm Hg après 3 mn.

Réalisation des mesures.

Après dégazage, le four est remplacé par le thermostat. Le gaz est introduit dans l'appareil, l'ampoule étant fermée.

(*) Cette partie du travail a été effectuée au Laboratoire de Chimie Minérale de la Badische Anilin und Soda Fabrik (Ludwigshafen s/Rh.). Nous remercions vivement son Directeur, M. K. WINTERSBERGER, pour l'accueil qu'il nous a réservé.

Après détermination du volume, on laisse le gaz pénétrer dans l'ampoule. Lorsque l'équilibre s'est établi, ce que l'on vérifie par la constance de la pression, on mesure le volume résiduel et on obtient par différence le volume adsorbé. L'opération est alors répétée pour déterminer un nouvel équilibre.

Si une pression d'azote inférieure à la pression d'équilibre de l'opération précédente est établie dans le récipient tampon, on obtient un point par désorption, qui se place sur la même isotherme.

Afin d'obtenir une précision suffisante sur le volume adsorbé, on utilise des échantillons de 10 à 15 g et on effectue de deux à quatre mesures successives dans l'intervalle de pression étudié. Pour éviter les dégazages intermédiaires, on peut effectuer les mesures sur plusieurs isothermes à la fois. On commence par la température la plus élevée, correspondant à l'adsorption la plus faible, puis lorsque l'équilibre est atteint, on remplace le thermostat par celui correspondant à une température plus basse, sans faire de nouvelle admission d'azote et on attend que l'équilibre s'établisse de nouveau; la pression est alors plus faible que précédemment, la quantité adsorbée par le produit étant plus grande. On recommence ensuite pour la troisième température. Ce procédé simplifie aussi les calculs, puisque le même volume initial est utilisé pour trois mesures.

L'équilibre est atteint d'autant plus lentement que la température est plus basse. On vérifie chaque fois la constance de la pression pendant 20 à 30 mn. La durée totale d'un essai varie de 40 à 80 mn.

Détermination du volume adsorbé.

Le volume gazeux V se trouvant dans l'appareil — ramené à 0° et 760 mmHg — se compose de :

V_1 volume de l'ampoule à la température du thermostat (compte tenu du volume occupé par l'adsorbant).

V_2 volume du récipient tampon à 0° .

V_3 volume du réseau capillaire et de la branche ouverte du manomètre jusqu'au niveau du mercure, à la température ambiante.

La quantité adsorbée est égale à la différence entre le volume initial et le volume final. On opère de façon à ce qu'elle ait une valeur moyenne de 1 cm^3 ; l'erreur relative sur chaque mesure est alors de 4 %.

Résultats.

Au moyen des isothermes $-21,0^\circ$ et $+25^\circ$, on a pu calculer deux valeurs de la chaleur d'adsorption différentielle : q_1 entre -21 et 0° et q_2 entre 0 et $+25^\circ$, pour les échantillons calcinés à des températures variant de 400 à 800° . De 6 à 12 points ont été déterminés sur chaque isotherme.

Les résultats indiquent le caractère non spécifique de l'adsorption d'azote à l'égard des surfaces étudiées, dû à la grande mobilité des molécules à cette température. En effet, à une exception près, la chaleur d'adsorption demeure comprise entre 2 600 et 3 300 cal.

Pour la boehmite et la bayerite calcinées à 400, 500 et 600° , q_1 et q_2 sont compris entre 3 000 et 3 300 cal dans tout le domaine d'adsorption étudié, pour lequel les isothermes sont pratiquement linéaires. La légère courbure qui se manifeste pour les isothermes 0° et surtout -21° croît avec la température de calcination.

Pour la boehmite calcinée à 800° , les isothermes présentent dès l'origine une nette courbure. Les valeurs de q sont exceptionnellement élevées, mais diminuent rapidement avec la quantité adsorbée :

N_2 ads. (cm^3/g)	0,05	0,1	0,15
q_1 (cal)	4180	3820	3640

Pour la silice précipitée, calcinée entre 400 et 800°, on n'observe pas d'évolution sensible de la chaleur d'adsorption en fonction de la température de calcination. Les isothermes présentent une courbure qui se traduit par une variation de q avec la quantité adsorbée: entre 0,1 et 0,4 cm³ d'azote adsorbé, la chaleur d'adsorption diminue de 400 cal en moyenne. De plus, q_2 demeure inférieur à q_1 de 300 cal environ.

En dépit de la constance de la chaleur d'adsorption pour l'ensemble des échantillons, la pente à l'origine des isothermes varie avec le produit et la température de calcination. Le tableau suivant indique la quantité d'azote (en cm³) adsorbée à 0°, sous une pression de 100 mm Hg par 1 g de produit:

TABLEAU III.

	400°	500°	600°	800°
Boehmite.....	0,055	0,058	0,055	0,052
Bayerite.....	0,082	0,073	0,056	—
Gel de silice.....	—	0,089	—	—
Silice précipitée.....	0,165	0,125	0,102	0,044

Il convient de noter que les quantités d'azote maximales adsorbées correspondent à un recouvrement très faible de la surface. Il est difficile, de ce fait, d'établir une relation générale entre les valeurs précédentes et les surfaces spécifiques des différents produits. Il faudrait pour cela que la chaleur d'adsorption soit constante sur toute la surface ou du moins que sa variation soit toujours la même: on vient de voir que ceci n'est pas le cas. On peut faire cependant les remarques suivantes:

1) L'adsorption est plus importante pour la bayerite que pour la boehmite dans le domaine de calcination de 400 à 600°. Dans le cas de la bayerite, l'adsorption diminue lorsque la température de calcination augmente.

2) Pour la silice précipitée, l'évolution avec la température de calcination est encore plus rapide que pour la bayerite. Les volumes gazeux adsorbés dans les conditions de ces essais sont plus élevés pour les variétés de silice que pour celles d'alumine. Toutefois, la courbure marquée des isothermes dès les faibles pressions semble indiquer que le gel et la silice précipitée ont une surface spécifique plus faible que la boehmite et la bayerite.

Ces observations seront confirmées par les mesures d'adsorption à partir d'un courant gazeux et les déterminations de surface spécifique au moyen d'isothermes d'adsorption de vapeurs.

III. — Théories de l'adsorption.

Les théories de l'adsorption interprètent le phénomène par l'adsorption multimoléculaire ou par la condensation capillaire.

Théorie multimoléculaire de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (11) (B.E.T.).

Elle est basée sur une généralisation à l'adsorption multimoléculaire de la théorie de Langmuir, qui considère l'équilibre des vitesses de condensation et d'évaporation.

L'équation est de la forme:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x \quad (1)$$

dans laquelle:

$x = p/p_0$ est la pression relative
 v_m , le volume de la couche monomoléculaire
 $c = \frac{e^{E_1 - E_L/RT}}{e^{E_1 - E_L/RT}}$, $E_1 - E_L$ étant la différence entre la chaleur d'adsorption dans la première couche et la chaleur de liquéfaction.

L'équation (1) est généralement vérifiée pour les valeurs de x comprises entre 0,05 et 0,35.

HÜTTIG (12, 13) modifie de la façon suivante la généralisation de la théorie de LANGMUIR: il considère que toutes les molécules d'une couche sont également mobiles, qu'elles soient recouvertes ou non, et doivent intervenir dans le calcul de la vitesse d'évaporation.

Son équation:

$$\frac{x}{v} (1+x) = \frac{1}{v_m c} + \frac{1}{v_m} \quad (2)$$

possède le plus souvent un domaine de validité plus étendu que l'équation (1).

Cette modification ne joue que dans le domaine de l'adsorption multimoléculaire: pour de faibles valeurs de la pression relative les deux équations donnent le même résultat. Ce fait a été confirmé par le présent travail. Toutefois, un domaine de validité étendu n'a pas été observé pour l'équation (2), ce qui tient sans doute aux valeurs élevées des rayons de pore pour la plupart des produits étudiés.

En dépit des restrictions théoriques, l'équation (1), en exprimant le caractère particulier de l'adsorption dans la première couche, constitue un moyen valable de détermination de v_m .

A partir de v_m , on peut calculer la surface spécifique en supposant l'arrangement des molécules adsorbées analogue à celui des molécules dans la phase liquide.

Théorie de la condensation capillaire.

C'est SZIGMONDY (14) qui, le premier, a fait appel à la condensation pour expliquer le pouvoir adsorbant d'un corps poreux. Si l'on admet que ce dernier possède des capillaires cylindriques, la pression relative x à laquelle la vapeur se condensera dans ceux de rayon r , est donné par la relation de Kelvin:

$$\log x = - \frac{2\sigma V}{rRT} \quad (3)$$

σ et V étant la tension superficielle et le volume moléculaire du liquide à la température T .

Diverses tentatives ont été faites pour transformer cette équation. Il semble cependant qu'il y ait intérêt à l'utiliser sous sa forme originale, en tenant compte des remarques suivantes:

— les valeurs de σ et V pour des pores de faibles dimensions peuvent s'écarter de leur valeur normale,

— le terme $2/r$ de l'équation (3) représente le rapport surface/volume d'un cylindre; les pores et interstices réels ou se fait la condensation peuvent avoir des formes différentes.

La courbe de structure est dérivée de l'isotherme d'adsorption en remplaçant en abscisses les pressions relatives par les rayons capillaires correspondants au moyen de l'équation (3); sur cette courbe, chaque point représente le volume V de liquide nécessaire pour remplir tous les pores de rayon égal ou inférieur à r . La pente de cette courbe indique la contribution des pores de rayon donné au volume capillaire total; la courbe $dV/dr = f(r)$ est appelée *courbe de fréquence ou de distribution*.

La théorie de la condensation capillaire a permis d'expliquer le phénomène d'hystérésis:

a) par un mouillage incomplet des parois des capillaires au cours de l'adsorption, le second membre de l'équation

(3) devant alors être multiplié par le cosinus de l'angle de contact;

b) par la présence de pores à orifice étranglé de la forme d'une « bouteille à encre » (15); lorsque la pression relative augmente dans de tels pores, la condensation commence dans la section la plus faible, puis s'étend graduellement aux sections plus larges; lorsque la pression diminue, le pore reste plein jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur correspondant à la condensation dans l'orifice étranglé;

c) par la présence de pores ouverts aux deux bouts (16) provoquant un retard dans la formation du ménisque; celle-ci n'a lieu que lorsqu'une quantité suffisante de liquide s'est accumulée sur les parois où l'abaissement de pression est le moindre; COHAN (17) a essayé de donner à cette théorie une expression quantitative en supposant que le pore ne se remplit que pour une pression relative x_a , donnée par la relation :

$$\text{Log } x_a = - \frac{\sigma V}{rRT} \quad (4)$$

A partir des équations (3) et (4) COHAN établit ensuite (18) une relation entre la pression d'adsorption et désorption. Le début de l'hystérésis, où ces deux pressions sont égales, correspondrait à une valeur de r telle que $r = 2D$, D étant le diamètre de la molécule adsorbée. Pour obtenir cette dernière relation, l'auteur doit admettre qu'à l'adsorption, la condensation capillaire est précédée de la formation d'une couche monomoléculaire, tandis qu'à la désorption, le pore se vide complètement.

Les hypothèses précédentes sont insuffisantes puisqu'elles assignent aux isothermes d'adsorption et de désorption la même dépendance vis-à-vis de la température. Or, lorsque la température varie, seules les branches de désorption des courbes de structure sont confondues; elles présentent généralement un point d'inflexion, caractéristique d'une distribution à maximum marqué (19).

Il semble que l'isotherme d'adsorption correspond à la somme de l'adsorption multimoléculaire et de la condensation capillaire, alors que l'isotherme de désorption caractérise la condensation capillaire pure. La courbe de fréquence correspondant à cette dernière isotherme a généralement l'allure des courbes de probabilité et permet de déterminer un rayon moyen r_k .

Pour obtenir le rayon vrai r_0 , il faut tenir compte de l'épaisseur du film qui demeure adsorbé sur les parois du pore lorsque celui-ci se vide conformément à la théorie de la condensation capillaire. On peut admettre que ce film est sensiblement égal à celui qui se forme sur les parois des pores au cours de l'adsorption à la même pression relative: lorsque celle-ci n'est pas trop élevée, l'adsorption multimoléculaire est encore seule à intervenir. A partir du volume adsorbé correspondant et du volume v_m de la couche monomoléculaire, on peut déduire le nombre statistique de couches n et l'épaisseur nD du film retenu sur les parois.

$$r_0 = r_k + nD \quad (5)$$

On peut calculer la surface interne du système capillaire en l'assimilant à un cylindre de rayon r_a et de volume V_s , égal au volume poreux

$$S = 2V_s/r_0 \quad (6)$$

OULTON (20) a employé récemment l'équation (5) en donnant à n une valeur constante déterminée par le calcul. Cette valeur correspondrait au film fixe, retenu à la surface par des forces supérieures aux forces intermoléculaires de la phase liquide, qui se formerait jusqu'au point H, début de l'hystérésis. Cependant, la valeur donnée de n est près de trois fois plus élevée que celle obtenue à partir du rapport: volume adsorbé au point H/ v_m . De plus, il semble incorrect de donner une valeur constante au film multimoléculaire et une limite aussi absolue à l'action des forces de surface (21). Dans l'exemple d'OULTON, cette action se limiterait à 1,4 couches.

FRICKE et JOCKERS appliquent l'équation (5) à l'isotherme d'adsorption dans une étude de la texture d'alumines calcinées (22). Ils admettent que la condensation capillaire a lieu après la formation d'une seule couche sur la surface. Cette hypothèse ne paraît pas justifiée lorsqu'on considère la diversité de texture des produits étudiés.

Théories mixtes.

Ni la théorie de l'adsorption multimoléculaire, ni celle de la condensation capillaire ne peuvent interpréter séparément le phénomène d'adsorption dans son ensemble. C'est pourquoi des tentatives ont été faites pour établir une relation où elles interviennent conjointement (23).

La méthode de SHULL (24) est basée sur l'hypothèse que la distribution des pores peut être représentée par une forme analytique simple, de Gauss ou de Maxwell. L'auteur fait coïncider le résultat expérimental avec une des distributions théoriques calculées à l'avance, ou avec la somme de deux d'entre elles.

BARRETT, JOYNER et HALENDA (25) établissent une équation générale n'impliquant aucune forme particulière de la distribution des pores.

Seules de pareilles méthodes sont capables de fournir une image fidèle d'un système capillaire, alors que l'emploi de la formule de KELVIN (corrigée à posteriori), indiqué au paragraphe précédent, peut aboutir à une déformation importante des courbes de distribution. Toutefois, dans le cas d'une distribution simple, cet inconvénient est atténué; la formule de KELVIN donne le plus souvent une indication suffisante sur l'allure générale de la distribution et une valeur correcte du rayon de pore moyen. Ce dernier peut être obtenu simplement par l'application de l'équation (3) au point d'inflexion de l'isotherme de désorption. La vérification de cette méthode sur des exemples tirés des travaux de SHULL et BARRETT, déjà cités, a donné des résultats satisfaisants.

IV. — Adsorption isotherme de vapeurs.

La méthode gravimétrique utilisée dérive de celle de BACHMANN et MAIER (26) et consiste à ne mettre chaque fois en présence de l'adsorbant que de faibles quantités de vapeur. L'isotherme est parcourue par points successifs. Les mesures ont été effectuées à 25°, avec les vapeurs suivantes: H_2O , $n-C_7H_{16}$, C_6H_6 et C_6H_{12} .

Mode opératoire.

L'adsorbant, disposé dans une ampoule munie d'un robinet à vide, est mis en communication pendant un certain temps avec l'ampoule renfermant le liquide dont on étudie la vapeur; après fermeture de l'ampoule, on attend l'établissement de l'équilibre de pression; celle-ci est mesurée au moyen d'un manomètre et d'un cathétomètre, permettant les lectures au 1/20 de millimètre.

Une première série d'essais a mis en évidence l'importance de l'obtention d'un vide poussé. PATRICK et COHAN (27) ont observé une diminution notable de la vitesse d'adsorption en présence de gaz étrangers. Ils ont constaté cependant que l'influence de ceux-ci disparaît lorsque leur pression est inférieure à 0,5 mm Hg.

Tenant compte de ces résultats, nous avons d'abord utilisé une pompe à palettes fournissant un vide de 0,2 mm Hg; l'appareil entier était disposé dans un thermostat à air. La pression au début de chaque expérience était très supérieure à la pression d'équilibre, par suite de la présence d'air résiduel et de l'échauffement de l'adsorbant; la chaleur dégagée au cours de l'adsorption n'était pas éliminée instantanément par l'air du thermostat. De telles conditions opératoires prêtent à la critique de PIGEON (28), selon laquelle on aurait affaire à une adsorption-

désorption mixte; certaines portions de la surface seraient en équilibre avec la pression initiale élevée et subiraient ultérieurement une désorption au cours de l'établissement de l'équilibre. Un tel processus aurait pour effet un déplacement des points expérimentaux dans le cas où les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas (hystérésis ou chimisorption).

Nous avons utilisé, pour la suite des essais, une pompe à diffusion de mercure et un appareillage modifié, entièrement en verre: la partie inférieure — ampoules à liquide et à adsorbant — plonge dans un thermostat à eau, réglé à $25^{\circ} \pm 0,05$ par un thermomètre à contact de mercure; toutes les parties émergentes — rampe, robinets, manomètre — sont maintenues à une température supérieure à 25° , au moyen d'une résistance chauffante enroulée à même le verre, de façon à éviter les condensations. Le vide est contrôlé à l'aide d'un tube-témoin à décharge (fig. 3).

Appareil à adsorption de vapeurs

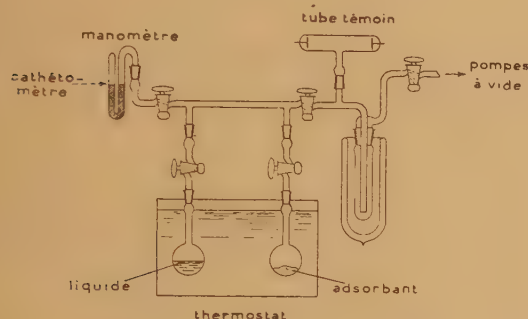


Fig. 3. — Schéma de l'appareillage.

Les variations de pression au cours de l'expérience ont pu être, dans ces conditions, considérablement réduites.

faibles pressions résiduelles d'air influent donc non seulement sur la cinétique de l'adsorption, mais encore sur les valeurs d'équilibre.

Les échantillons subissent avant les mesures d'adsorption une calcination sous vide de durée variable ou bien une calcination de 14 h sous pression atmosphérique suivie d'un dégazage.

Les isothermes sont déterminées dans le domaine des pressions relatives compris entre 0,01 et 0,98 pour la vapeur d'eau, 0,01 et 0,90 pour les vapeurs organiques.

Les points expérimentaux satisfont généralement à l'équation de B.E.T. jusqu'à $x = 0,4$, ce qui est dû au nombre élevé de couches qui peuvent se former sur la surface. Cette équation a été utilisée pour calculer la surface spécifique et la chaleur nette d'adsorption $E_1 - E_L$.

Les courbes de fréquence, obtenues par l'application de la formule de KELVIN, ont permis de déterminer le rayon moyen de pore r_k , puis le rayon corrigé r_0 . La surface a été calculée au moyen de l'équation (6). Dans le cas d'une répartition non symétrique, le volume poreux total est subdivisé en deux portions que l'on affecte d'un rayon de pore particulier; la surface totale est la somme des surfaces partielles obtenues. On utilise pour le calcul, le volume de liquide adsorbé au voisinage de la saturation; la fraction de ce volume adsorbée aux pressions relatives élevées intervient peu dans le calcul de la surface dont une très faible partie seulement est localisée dans les grands pores. Or, pour $x = 0,98$, la condensation se fait dans les pores de rayon égal à 570 Å pour H_2O , 1 170 Å pour C_6H_{12} .

On a déterminé également le rayon r_h , calculé au moyen de l'équation (5) pour la pression relative du début de l'hystérésis, qui représente le plus petit pore existant dans le produit, dans le cas d'une distribution simple.

Les résultats sont exprimés pour les isothermes en volume de liquide adsorbé par gramme de l'échantillon. Pour les courbes de structure, les ordonnées représentent les fractions du volume adsorbé à saturation et pour les courbes de distribution, des nombres proportionnels à dV/dr (fig. 4).

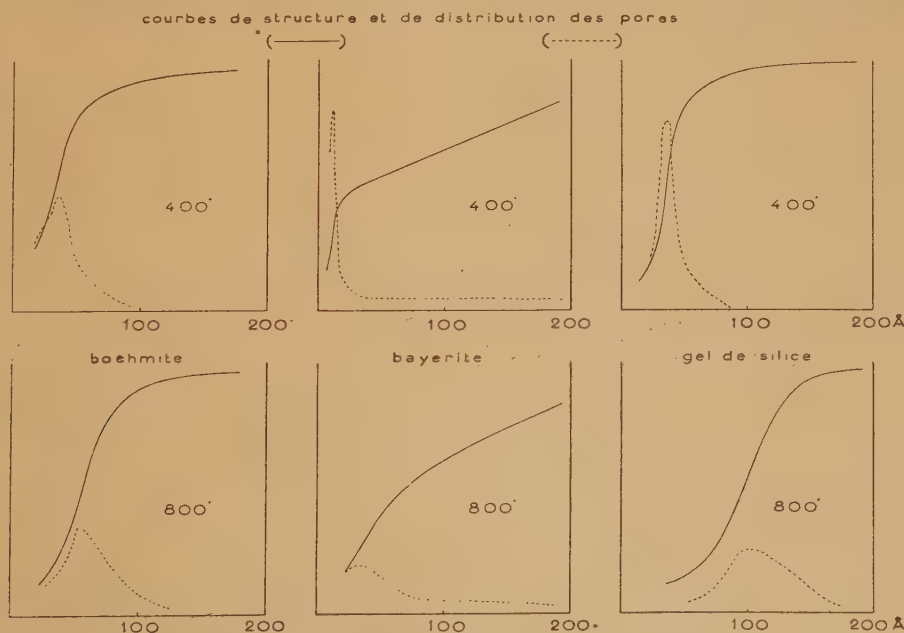


Fig. 4. — Courbes de structure et de distribution.

D'autre part, la détermination d'un point nécessite 1 à 4 h au lieu de 3 à 6 précédemment (adsorption de vapeur d'eau). La comparaison des résultats avec ceux obtenus dans l'appareil initial montre que les courbes ne coïncident pas dans tout le domaine des pressions relatives. De très

Adsorption de vapeur d'eau.

Dans tous les cas étudiés, une certaine quantité de vapeur « m », fixée au cours de la première adsorption, ne se laisse pas désorber à la température de l'expérience; cette obser-

vation a conduit à adopter le cycle d'opérations suivant :

- adsorption;
- désorption, puis dégazage à la même température jusqu'à une pression résiduelle inférieure à 10^{-2} mm Hg,
- 2^e adsorption;
- 2^e désorption, puis dégazage.

Plusieurs cycles successifs d'adsorption, désorption et dégazage ont été réalisés sur certains échantillons. On constate que la première isotherme d'adsorption est distincte de l'ensemble des suivantes, tandis que les isothermes de désorption sont toutes confondues : un cycle reproductible est obtenu dès la seconde opération.

Le phénomène d'adsorption permanente lié au premier cycle sera étudié plus loin. Puisque seule l'adsorption physique intervient à partir du second cycle, il est possible d'utiliser celui-ci pour la détermination de la surface spécifique en prenant pour origine sur l'axe des y le point d'ordonnée m . Toutefois la surface après adsorption permanente n'est pas absolument identique à la surface initiale, ainsi qu'on le verra plus loin.

La surface de la molécule d'eau est prise égale à $10,6 \text{ \AA}^2$, correspondant à l'arrangement des molécules dans la phase liquide (29).

Adsorption de vapeurs organiques.

Les isothermes d'adsorption de vapeurs organiques sont déterminées dans le même appareil que les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau. On doit disposer un piège à air liquide avant la pompe à diffusion afin d'empêcher les vapeurs organiques de venir au contact de la vapeur de mercure.

Les graisses à vide ayant une tenue satisfaisante en présence de vapeurs organiques sont la « Stopcock grease » (Dow Corning) à base de silicones et la graisse « Ramsay » (Leybold).

Par suite d'une vitesse d'adsorption beaucoup plus élevée, les temps de contact entre le liquide et l'adsorbant, ainsi que les durées d'établissement de l'équilibre de pression, sont notablement réduits par rapport aux mesures avec la vapeur d'eau. L'équilibre est obtenu dans la plupart des cas en 3 à 8 mn et la détermination d'un point demande au total 20 à 40 mn. Les valeurs élevées des tensions de saturation et des densités de ces vapeurs rendent nécessaire une correction de poids pour la vapeur enfermée dans l'ampoule au moment des pesées; la correction maximale est en effet de l'ordre de 20 mg, au lieu de 1 mg seulement pour la vapeur d'eau.

Les valeurs de surface des molécules ont été choisies en tenant compte des considérations suivantes :

Pour l'heptane, nous avons adopté la valeur $44 \text{ \AA}^2$, obtenue à partir de la densité du liquide et voisine de celle calculée d'après les données de JOLIER : $47,5 \text{ \AA}^2$ (30). Des valeurs plus élevées ont été obtenues indirectement en comparant les surfaces de produits non poreux, calculées au moyen de l'adsorption d'heptane et d'azote (31, 32). Les auteurs en ont déduit que la molécule d'heptane est adsorbée, son grand axe parallèle à la surface. Les produits étudiés ici étant tous poreux, il a semblé préférable de prendre pour base de calcul la valeur théorique et de la discuter en fonction des résultats obtenus.

Ne connaissant pas la position exacte de la molécule de benzène sur la surface, nous avons pris la valeur moyenne calculée à partir de la densité du liquide : $31 \text{ \AA}^2$. Pour l'encombrement maximal JOLIER (33) trouve $40,1 \text{ \AA}^2$, tandis que la section minimale est de l'ordre de $24 \text{ \AA}^2$.

Pour le cyclohexane, molécule moins asymétrique que les précédentes, la valeur utilisée par SMITH, PIERCE et CORDES (34) a été adoptée : $38 \text{ \AA}^2$.

BOEHMITE (fig. 5 à 8).

Tous les échantillons fournissent des isothermes du type IV. Le produit initial, dont la composition après dégazage à 25° est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,92 \text{ H}_2\text{O}$, possède déjà une surface impor-

tante de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, que la déshydratation dans les conditions optimales ne contribue à augmenter que de

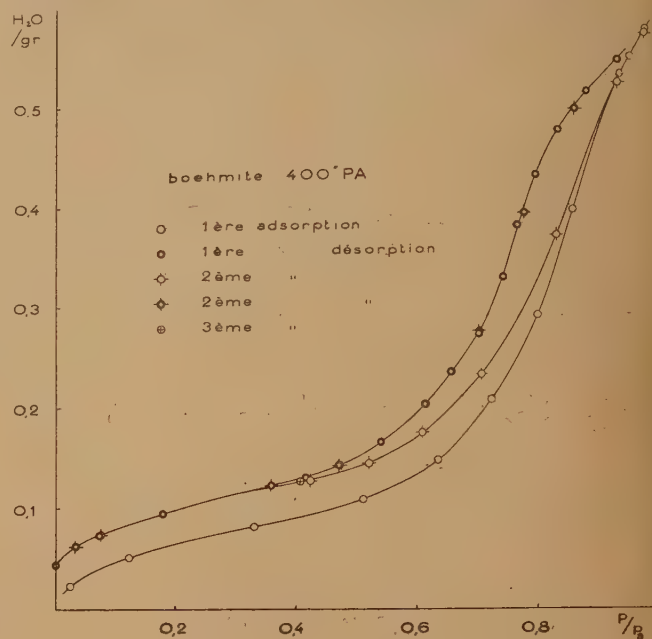


Fig. 5. — Boehmite 400° P.A. Isotherme de H_2O .

50 %. Ce comportement est différent de celui de la boehmite bien cristallisée, obtenue à l'autoclave à partir d'hy-

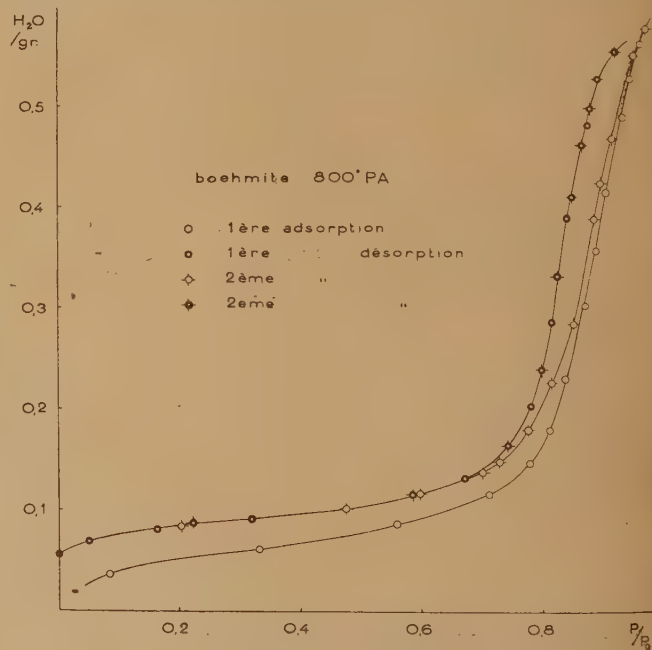


Fig. 6. — Boehmite 800° P.A. Isotherme de H_2O .

drargillite, dont la surface, négligeable avant déshydratation, est de $54 \text{ m}^2/\text{g}$ après traitement sous vide de 5 h à 480° , la composition étant $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,37 \text{ H}_2\text{O}$ (fig. 18).

Le rayon de pore moyen diminue sous l'effet d'une calcination ménagée sous vide. Il atteint à 400° un minimum de $17 \text{ \AA}$ pour une surface totale de $319 \text{ m}^2/\text{g}$; la distribution des pores est alors très homogène et le palier de saturation pratiquement atteint à une pression relative de 0,7, ce qui indique l'absence de pores de rayon supérieur à une cin-

quantaine d'angstroms. Le produit ne renferme plus que des traces de boehmite et sa composition est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,16\text{H}_2\text{O}$.

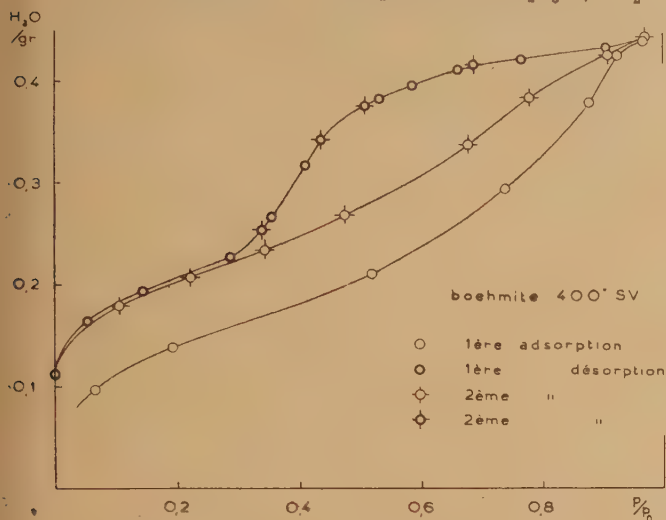


Fig. 7. — Boehmite 400° S.V. Isotherme de H_2O .

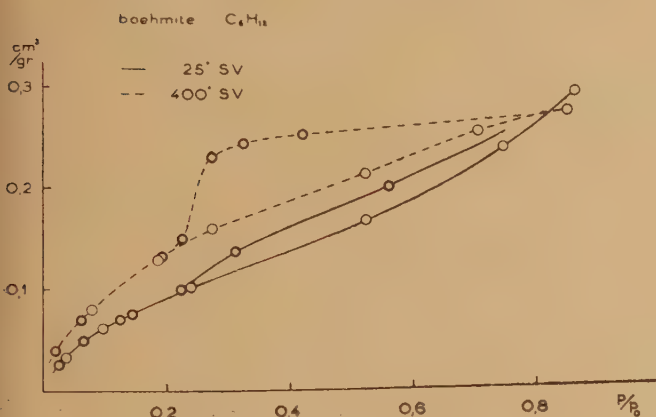


Fig. 8. — Boehmite. Isothermes de C_6H_{12} .

TABLEAU IV.
Boehmite.

Calcination			Vapeur	$E_1 - E_L$ (calories)	S_1 S_2		r_0 r_h	
mode	r_0	durée (h)			(m^2/g)		$\text{\AA}$	
SV	25	22	C_7H_{16}	1 700	205	196	29	24
—	—	—	C_6H_6	1 870	192	195	23	19
—	—	—	C_6H_{12}	1 400	215	204	24	20
SV	100	8	H_2O	1 500	230	242	28	13
—	—	—	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{A}$	1 350	220	—	—	—
SV	200	5	H_2O	1 570	239	250	28	13
SV	300	9	H_2O	1 650	282	305	19	13
SV	400	6	H_2O	1 700	319	340	17	13
—	—	—	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{A}$	1 900	290	250	23	21
—	—	—	$\text{C}_6\text{H}_6\text{A}$	2 000	264	210	20	19
—	—	—	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{A}$	1 540	297	243	21	19
PA	400	14	H_2O	1 520	193	215	47	15
PA	800	14	H_2O	1 740	103	138	74	34

SV calcination sous vide.

PA calcination sous pression atmosphérique.

$E_1 - E_L$ chaleur nette d'adsorption.

S_1 surface déterminée par la méthode B. E. T.

S_2 surface déterminée par la théorie de la condensation capillaire.

r_0 rayon de pore moyen, corrigé.

r_h rayon de pore minimal, corrigé.

La lettre A, placée après la formule d'une vapeur organique, indique que le produit a subi préalablement un cycle d'adsorption de vapeur d'eau

La calcination sous pression atmosphérique, plus brutale, provoque un élargissement notable des pores, dont la distribution est plus étalée. Les isothermes correspondantes sont également du type IV, mais présentent un palier de saturation imparfait; le volume poreux total est plus élevé.

La surface de l'échantillon calciné à 400° ne représente que 60 % de celle de l'échantillon calciné sous vide à la même température. Après calcination à 800°, le rayon de pore moyen est encore plus grand, tandis que la distribution s'étale davantage vers les valeurs élevées. Une évolution analogue a été observée par FRICKE et EBERSPÄCHER (35) au moyen de l'étude de la diffusion centrale des rayons X; si l'effet obtenu à 1 000° par ces auteurs est déjà sensible ici à 800°, c'est que la durée de calcination est plus élevée, 14 h au lieu de 2. Le volume poreux ne varie pas entre 400 et 800°, tandis que la surface diminue de 45 %.

La calcination à 800° provoque une augmentation de la chaleur nette d'adsorption. Un effet semblable, signalé par KRIEGER (56) pour l'adsorption d'azote sur une alumine, avait été attribué à la destruction préférentielle des centres de moindre énergie, se traduisant par l'élévation de la valeur moyenne obtenue par l'équation B.E.T.; un accroissement effectif de l'énergie est plus probable puisque nous avons observé par ailleurs pour cet échantillon une augmentation de la chaleur différentielle d'adsorption initiale d'azote (chap. II).

Les isothermes obtenues sont du type II à palier de saturation intermédiaire. Cette forme d'isotherme a été signalée récemment par FRICKE et JOCKERS (22) pour l'adsorption de benzène par un produit de calcination de la bayerite et par GREGG et SING (37) pour l'adsorption de tétrachlore de carbone et d'azote par un produit de calcination de l'hydrargillite. Dans les exemples indiqués par ces auteurs le palier intermédiaire est situé dans un domaine de pressions relatives assez élevées et n'est pas suivi d'une remontée assez importante de l'isotherme à proximité de la saturation.

BAYERITE (fig. 9 à 12).

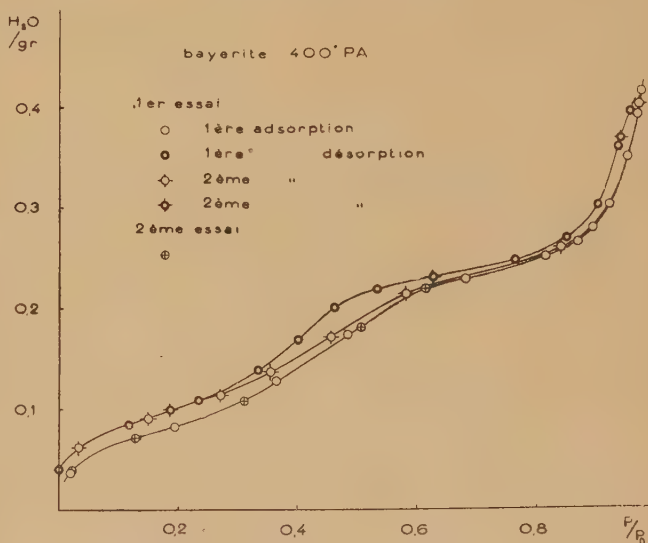


Fig. 9. — Bayerite 400° P.A. Isotherme de H_2O .

Cette allure générale est celle de nos échantillons déshydratés sous vide entre 250 et 400°.

Le produit initial possède une surface de 120 m^2/g environ, ce qui est dû au fait qu'il renferme déjà une certaine quantité d'alumine éta. Jusqu'à une température de calcination de 200°, les isothermes de vapeur d'eau indiquent un léger palier, puis une remontée importante pour les

pressions relatives supérieures à 0,9; le volume de vapeur adsorbé au palier représente la moitié de celui adsorbé

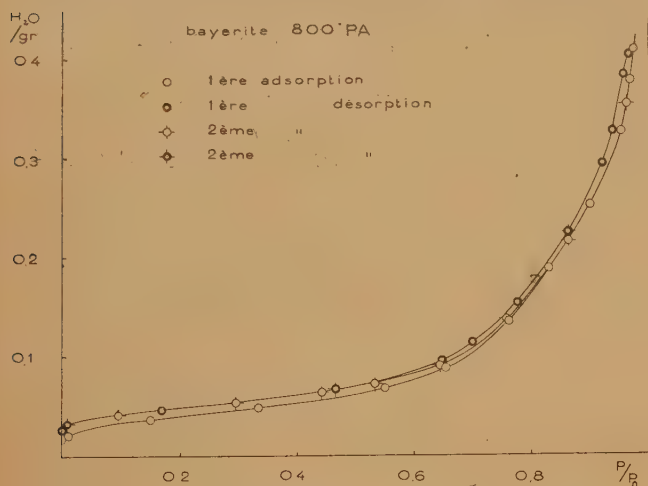


Fig. 10. — Bayerite 800° P.A. Isotherme de H_2O .

à la saturation. A 250°, la surface atteint son développe-

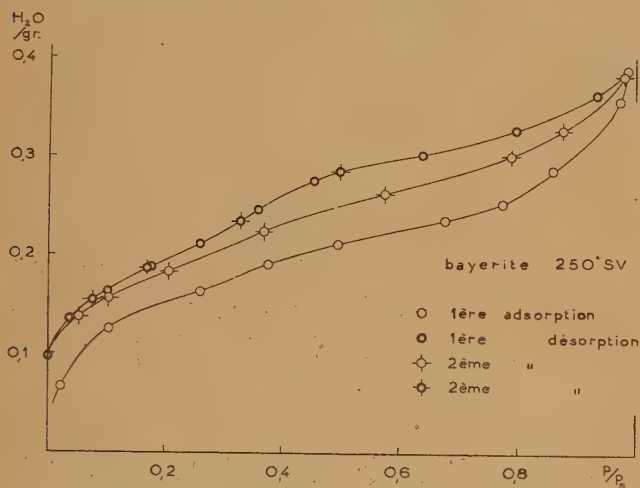


Fig. 11. — Bayerite 250° S.V. Isotherme de H_2O .

ment maximal et passe de 200 à 313 m^2/g ; cette tempé-

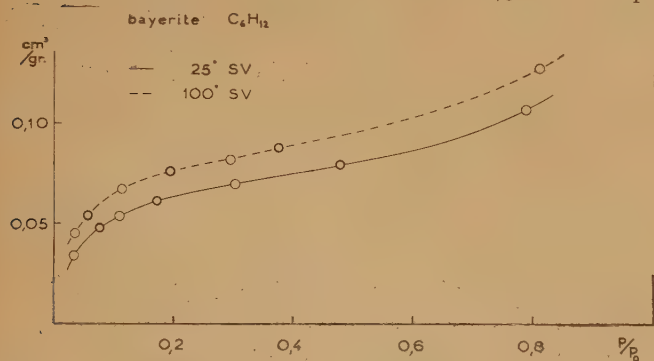


Fig. 12. — Bayerite. Isothermes de C_6H_{12} .

rature correspond à la destruction totale du réseau de la bayerite; la composition est alors: $Al_2O_3 \cdot 0,47 H_2O$. Le

palier commence pour $p/p_0 = 0,4$; la remontée est peu marquée; l'adsorption en fin de palier représente plus de 80 % de l'adsorption totale. Pour les températures de calcination supérieures, le palier est moins accusé. Les courbes de distribution indiquent la présence d'un système homogène de fins capillaires, particulièrement pour le produit déshydraté à 250°.

L'isotherme de vapeur d'eau de l'échantillon calciné à 400° sous pression atmosphérique a une forme différente et possède deux domaines d'hystérésis presque distincts: le plus important correspond au palier de saturation et s'étend pour les pressions relatives comprises entre 0,3 et 0,7; le second, très étroit, se situe à partir de la remontée de l'isotherme, pour p/p_0 supérieur à 0,9. La courbe de distribution indique la présence de deux catégories de pores: les premiers, les plus nombreux, ont un faible rayon moyen, comparable à celui des produits calcinés sous vide; d'autres, sont régulièrement distribués jusqu'à 200 Å; leur contribution à la surface totale est inférieure à 15 %. L'isotherme peut être interprétée par une adsorption monomoléculaire suivie presque aussitôt d'une condensation dans les pores de faible diamètre, puis d'une adsorption multimoléculaire autour des grains et dans de larges cavités, et enfin d'une condensation capillaire entre les grains.

Par suite de l'amorce du palier intermédiaire dès $p/p_0 = 0,3$, la transformée B.E.T. s'écarte par défaut de la représentation linéaire à partir de cette valeur; BRUNAUER (38) suggère que ce fait indique une chaleur d'adsorption dans la seconde couche supérieure à la chaleur de liquéfaction; dans le cas présent il faut tenir compte de la condensation capillaire dans le système de pores étroits, ce qui revient d'ailleurs à admettre une chaleur d'adsorption accrue dans les quelques couches suivant la première.

La calcination à 800° provoque une diminution de la surface plus importante que dans le cas de la boehmite. L'isotherme de vapeur d'eau est du type II normal; le système de fins capillaires a en effet disparu; sa trace se retrouve dans un léger maximum de la courbe de distribution entre 30 et 40 Å.

La calcination sous pression atmosphérique a donc pour effet la formation de pores étroites dans les cristaux de bayerite, selon le même processus que la calcination sous vide, et de plus, une dislocation partielle de ces cristaux, qui se traduit par une diminution de la surface. La texture est profondément modifiée par suite d'une calcination à température élevée.

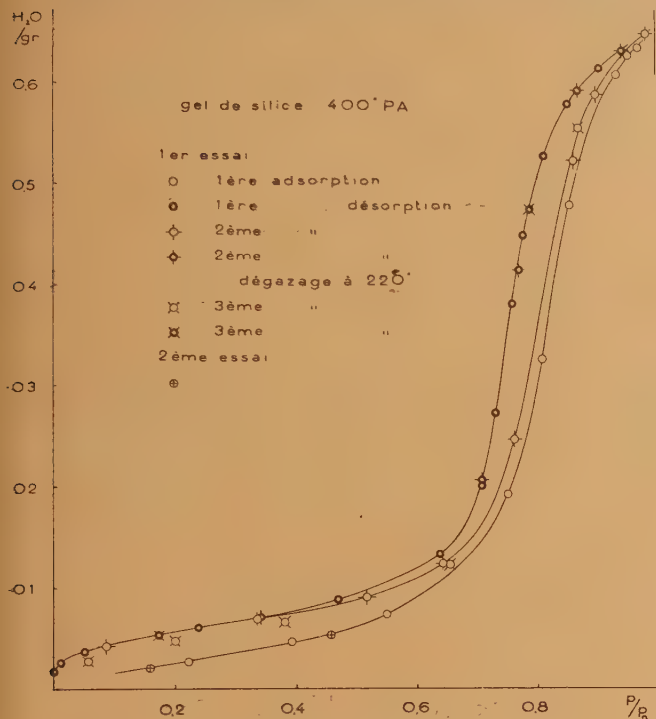
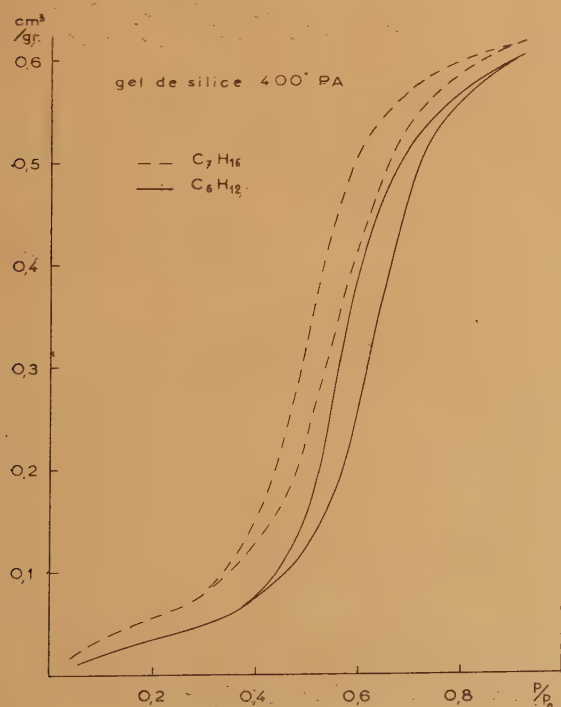
TABLEAU V.

Bayerite.

Calcination			Vapeur	E ₁ -E _L (calories)	S ₁	S ₂	r ₀ r _h	
mode	t°	durée (h)			(m ² /g)	Å		
SV	25	24	C ₇ H ₁₆	2570	118		pas	
—	—	—	C ₆ H ₆	2470	122		d'hystérésis	
—	—	—	C ₆ H ₁₂	2260	118		—	
SV	100	5	C ₆ H ₆	2480	144		—	
—	—	—	C ₆ H ₁₂	2370	139		—	
PA	125	10	H ₂ O	1360	159			11
SV	200	3	—	1550	200			11
SV	250	3	—	1580	313	317	14,5	11
SV	300	6	—	1550	298	306	16	11
SV	400	4	—	1550	298	306	16,5	11
PA	400	14	—	1520	234	246	17	11
PA	800	14	—	1590	81	100	44	22

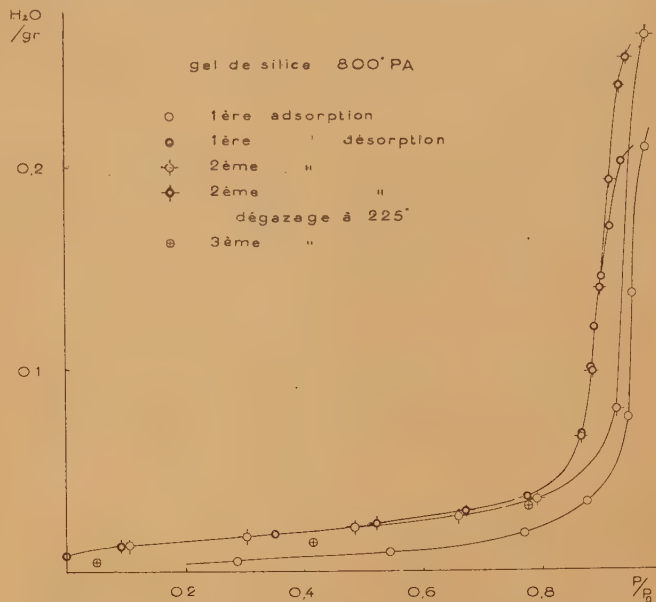
GEL DE SILICE (fig. 13 à 15).

Les isothermes appartiennent au type IV. Celle de l'échantillon calciné à 400° sous pression atmosphérique possède un palier de saturation accentué et indique une distribution plus homogène que l'isotherme correspondante de la boehmite.

Fig. 13. — Gel de Silice 400° P.A. Isotherme de H_2O .Fig. 14. — Gel de Silice 400° P.A. Isothermes de C_7H_{16} et C_6H_{12} .

La forme de l'isotherme et la grandeur de la surface varient peu avec le mode de traitement pour les tempé-

ratures de calcination modérées. La structure initiale du gel de silice ne subit aucune modification dans ce domaine, qui correspond à la portion linéaire de la courbe de déshydratation.

Fig. 15. — Gel de Silice 800° P.A. Isotherme de H_2O .

Divers auteurs (39-40) ont signalé que des gels de silice, soumis à des traitements à température très élevée conservent la même dimension de pores. Dans le cas présent, nous observons pour l'échantillon calciné à 800° un élargissement de la distribution et une augmentation de la valeur moyenne du rayon de pore, accompagnés d'une diminution importante de la surface et du volume poreux. Les pastilles subissent une contraction sensible. La chaleur nette d'adsorption de vapeur d'eau diminue également.

Un tel comportement est différent de celui de la boehmite ou de la bayerite. L'élimination des derniers groupements OH provoque une dislocation profonde de la texture primitive du gel: une partie des pores disparaît, l'autre se transforme en cavités plus larges. Cette évolution correspond au début de cristallisation, décelé aux rayons X. Au cours des cycles d'adsorption-désorption, la vapeur d'eau parvient de nouveau à pénétrer dans des espaces obstrués lors de la calcination; en effet, le volume de liquide adsorbé à saturation pour trois cycles successifs a été: 21,0, 26,9 et 30,5 $cm^3/100$ g, la portion initiale de l'isotherme ne variant pas. A chaque opération, l'adsorbant était laissé en contact avec la vapeur saturée pendant 18 h. Les trois isothermes obtenues appartiennent toujours au type IV, ce qui indique, qu'en dépit de la transformation subie par le produit, il n'y a pas eu création de pores de dimensions supérieures à 200 Å environ.

Il convient de noter pour l'échantillon calciné à 400° que la valeur de la surface obtenue à partir du rayon de pore corrigé r_0 est notablement supérieure à celle calculée par l'équation B. E. T. Cependant, la courbe de distribution des pores présente un maximum très marqué et la valeur de r_0 qui en est déduite, est sensiblement la même pour la molécule d'eau et les molécules organiques. Cette divergence, qui n'a pas été observée dans le cas de la boehmite, peut être due à une forme particulière des pores, du type « bouteille à encre » (15) ou à toute autre forme telle que le rapport surface/volume soit inférieur au terme $2/r$ de l'équation de KELVIN (41). Il paraît difficile d'invoquer ici l'élasticité de la texture, comme l'a fait HIRST (42) pour expliquer dans certains cas le phénomène d'hystérésis.

TABLEAU VI.

Calcination			Vapeur	E ₁ -E _L (calories)	S ₁ S ₂		r ₀ r _h	
mode	t°	durée (h)			(m ² /g)		Å	

1. — *Gel de silice.*

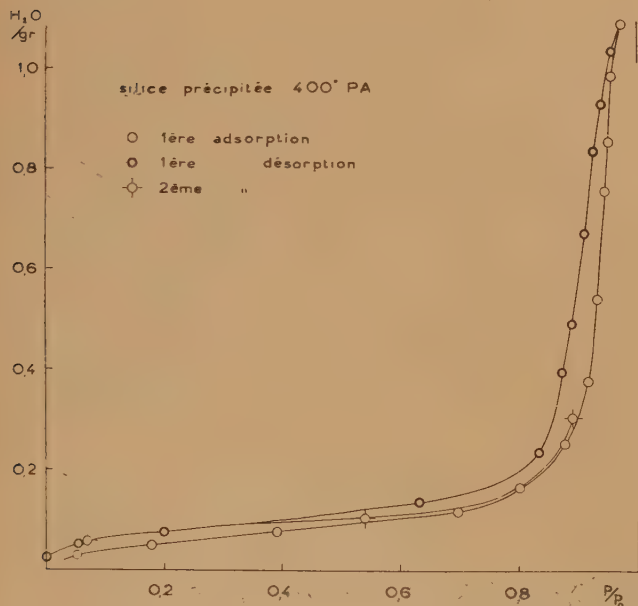
SV	225	3	H ₂ O	1 850	155	220	50	18
PA	400	14	H ₂ O	1 620	141	228	50	18
—	—	—	C ₇ H ₁₆	1 100	138	—	—	—
—	—	—	C ₇ H ₁₆ A	1 100	128	220	47	25
—	—	—	C ₆ H ₁₂ A	730	119	210	51	25
PA	800	14	H ₂ O	1 260	29	40	120	28
—	—	—	C ₇ H ₁₆ A	480	40	—	—	—

2. — *Silice précipitée.*

PA	400	14	H ₂ O	1 830	154	175	110	28
—	—	—	C ₇ H ₁₆	1 100	120	—	—	—

SILICE PRÉCIPITÉE (fig. 16).

L'isotherme de ce produit calciné à 400° est d'un type mal défini. La plus grande partie de l'adsorption a lieu à des pressions relatives élevées : pour $p/p_0 = 0,9$, la quantité adsorbée ne représente que 25 % de celle adsorbée à saturation. De ce fait, le palier de saturation, s'il existe, est très réduit; cependant l'isotherme n'appartient pas au type II ordinaire, puisqu'elle présente une hystérésis sensible au-dessus de $p/p_0 = 0,7$ et que la pente de la branche de désorption passe par un maximum. Des renseignements supplémentaires sur la forme de l'isotherme pourront être tirés des mesures de vitesse d'adsorption de vapeurs (Chap. VI).

Fig. 16. — Silice précipitée 400° P.A. Isotherme de H₂O.

La texture poreuse est particulièrement hétérogène; la fréquence des pores est presque constante entre 60 et 120 Å, avec léger maximum pour 95 Å (valeurs de r_k); les pores de dimensions plus élevées sont moins nombreux.

Comparaison des méthodes employées.

Les valeurs de la surface spécifique obtenues à partir de l'équation B.E.T. concordent d'une façon satisfaisante avec celles basées sur la condensation capillaire, le cas du gel de silice, considéré plus haut, mis à part. Les valeurs obtenues par la deuxième méthode sont dans l'ensemble supérieures de 5 à 10 %.

En égalant les surfaces calculées par l'équation B.E.T. pour l'adsorption des différentes molécules sur les mêmes échantillons nous pouvons déterminer les surfaces d'encombrement des trois molécules organiques rapportées à celle de l'eau, égale à 10,6 Å².

n-C ₇ H ₁₆	46 Å ²	boehmite déshydratée à 100° S.V.	100° S.V.
—	48	—	400° —
—	48	—	400° —
—	48	gel de silice	400° P.A.
—	56	silice précipitée	—
C ₆ H ₁₂	41	boehmite	400° S.V.
—	44	gel de silice	400° P.A.
C ₆ H ₆	37	boehmite	400° S.V.

La surface d'encombrement obtenue pour l'heptane s'écarte peu de la valeur calculée à partir de la densité liquide lorsque cette molécule est adsorbée dans des pores de dimensions faibles ou moyennes. Déjà dans le cas de la silice précipitée, qui est constituée de particules distinctes, la surface d'encombrement est plus importante. Elle atteint des valeurs supérieures à 60 Å² lorsque l'adsorption a lieu sur des produits non poreux (31, 32).

On peut également examiner l'aire occupée par la molécule de benzène en comparant les surfaces obtenues à partir des isothermes de benzène et de cyclohexane, ces deux molécules ayant des dimensions voisines. Les valeurs suivantes sont calculées pour la surface de la molécule de benzène, celle de cyclohexane étant prise égale à 40 Å².

Surface d'encombrement de C ₆ H ₆ :	
37 Å ² pour la boehmite dégazée à 25°	
37 — déshydratée à 400° S.V.	
31,5 pour la bayerite dégazée à 25°	
31,5 — déshydratée à 100° S.V.	

Ces chiffres indiquent que la molécule de benzène est susceptible d'occuper différentes positions. Les valeurs d'encombrement obtenues sont toujours inférieures à 40 Å² qui correspond à la position à plat sur la surface. La molécule occupe une surface d'autant plus faible qu'elle est adsorbée dans des pores plus étroits. Dans les pores de la bayerite, dont les dimensions ne représentent que 4 diamètres moléculaires environ, la molécule adsorbée sur une paroi est soumise en même temps au champ de forces de la paroi opposée. Ces forces l'empêchent de présenter l'encombrement maximum à la surface.

Cette hypothèse paraît confirmée par les valeurs de la chaleur nette d'adsorption du benzène qui sont respectivement, pour les 4 produits examinés plus haut : 1 870, 2 000, 2 470 et 2 480 cal. D'une façon générale, les chaleurs d'adsorption des vapeurs organiques sont plus élevées dans la série bayerite que dans la série boehmite, alors que pour la vapeur d'eau, les valeurs sont sensiblement les mêmes : la molécule d'eau est trop petite pour que son adsorption puisse être modifiée dans des pores étroits.

La dimension de la molécule adsorbée influe également sur le phénomène d'hystérésis; celui-ci est absent pour les isothermes de vapeurs organiques de la série bayerite.

Pour les échantillons dont les isothermes présentent une hystérésis, les valeurs de la surface calculées à partir de r_0 sont sensiblement les mêmes pour la vapeur d'eau et les vapeurs organiques lorsque les dimensions des pores ne sont pas trop faibles (gel de silice 400°, boehmite dégazée à 25°). Par contre, pour la boehmite déshydratée sous vide à 400°, produit à pores étroits, les valeurs calculées à partir de r_0 pour les molécules organiques, sont inférieures à celles obtenues à partir de l'équation B.E.T. pour les mêmes molécules et aux valeurs correspondantes pour la vapeur

d'eau. Il semble que, dans ce cas, l'équation de KELVIN, valable pour la molécule d'eau, cesse de l'être pour des molécules plus grandes.

En résumé, les molécules organiques permettent de déterminer la surface de produits ne présentant pas une porosité particulièrement fine. La molécule de cyclohexane se prête bien à ces mesures puisqu'en raison de sa forme symétrique son encombrement varie peu avec la dimension des pores où elle est adsorbée.

Adsorption permanente de vapeur d'eau.

Nous avons indiqué précédemment que pour tous les échantillons étudiés, la première isotherme d'adsorption de vapeur d'eau est distincte de l'ensemble des suivantes; un cycle reproductible est obtenu à partir de la deuxième opération, ayant son origine sur l'axe des y au point d'ordonnée m . Cette valeur représente la quantité de vapeur d'eau qui demeure retenue dans le produit (43).

La première isotherme d'adsorption peut être considérée comme la somme de l'adsorption physique et d'une adsorption permanente. Dans le cas de la boehmite et de la bayerite calcinée, le caractère additif des deux phénomènes est mis en évidence par l'expérience suivante: si après un parcours de la première isotherme jusqu'à une pression relative x on effectue une désorption suivie d'un dégazage, on obtient une valeur m_x de l'adsorption permanente telle que

$$m - m_x = a_x - a_x$$

a_x et a'_x étant les ordonnées de la première isotherme d'adsorption et de celle représentant les adsorptions suivantes (fig. 17).

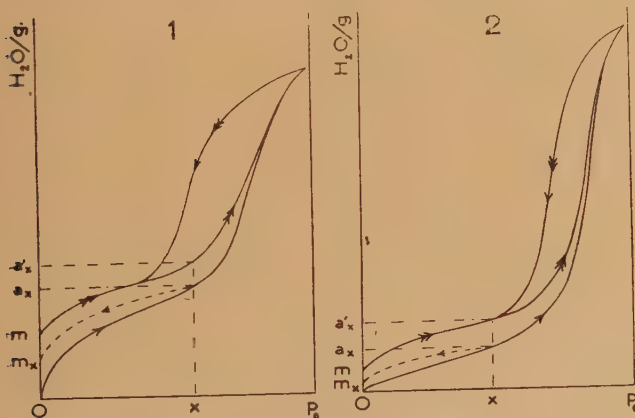


Fig. 17. — Adsorption permanente.

Ainsi la bayerite calcinée à 400° sous pression atmosphérique, nous avons obtenu:

$$\begin{array}{lcl} \text{pour } x = 0,41 & m_x = & 3,0 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g} \\ & & 0,61 \\ & & 3,7 \\ & & 0,98 \\ & & 4,0 \end{array}$$

L'égalité précédente peut encore se mettre sous la forme:

$$a_x - m_x = a'_x - m$$

ce qui signifie que l'adsorption physique est la même au cours de la première adsorption et des suivantes.

Dans le cas du gel de silice calciné sous pression atmosphérique, la première isotherme se rapproche du type V et la différence d'ordonnées $a_x - a_x$ passe par un maximum supérieur à m . La chaleur nette d'adsorption calculée pour la première isotherme (1 000 cal) est inférieure à celle obtenue pour les suivantes (1 600 cal). Alors que l'inverse se produit pour les alumines (2 400 et 1 600 cal).

L'adsorption physique sur la surface nue n'est pas la même qu'après un cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau. Ce comportement doit être provoqué par une altération provisoire de la surface au cours de la calcination en présence de vapeur; on ne l'observe pas en effet après une calcination sous vide. Dans tous les cas, cependant, l'adsorption permanente intervient dès le début de la première isotherme: par dégazage à partir de $x = 0,4$ pour l'échantillon calciné à 400° sous pression atmosphérique, on obtient déjà $m_x = 0,5 m$.

Le tableau VII indique les variations de m avec les conditions de traitement des échantillons, calcinés sous vide (SV) ou sous pression atmosphérique (PA); la durée de dégazage nécessaire pour atteindre une pression résiduelle inférieure à 10^{-2} mm Hg est indiquée.

TABLEAU VII.

	mode	Calcination		Surface m ² /g	m g H ₂ O/100 g	Dégazage h
		t°	durée (h)			
Boehmite.....	SV	100	8	230	2,0	11
	—	200	5	239	6,5	12
	—	300	9	291	10,7	12
	—	400	6	319	11,2	14
	PA	400	14	193	4,5	5
	—	800	14	105	5,2	3
Layerite.....	PA	125	10	159	0,7	5
	SV	200	3	200	4,6	7
	—	250	3	313	9,6	8
	—	300	6	298	8,2	8
	—	400	4	298	8,2	8
	PA	400	14	234	4,0	4
Gel de silice.....	—	800	14	81	2,7	3
	SV	205	3	155	2,2	5
	PA	400	14	141	1,8	3
Silice précipitée..	—	800	14	29	0,8	1
	PA	400	14	154	2,4	3

Dans la plupart des cas, l'adsorption permanente varie parallèlement à la surface spécifique. Ainsi les deux variétés d'alumine calcinée sous vide présentent une surface et une adsorption permanente plus élevée qu'après calcination à la même température sous pression atmosphérique. La valeur relativement élevée de m pour la boehmite calcinée à 800° peut être attribuée au fait que la destruction de la structure de boehmite ne s'achève qu'au-dessus de 400°.

La variation de m est liée toutefois aux modifications de structure des alumines bien plus que ne l'est la variation de la surface spécifique. Pour la boehmite, les surfaces des échantillons calcinés à 100 et 400° sont dans le rapport 72/100, les valeurs de m dans le rapport 18/100. L'augmentation de m dès 200° confirme le fait que la destruction de la boehmite se fait progressivement. Pour la bayerite, m passe par un maximum à 250° qui correspond à la disparition totale de la structure de bayerite.

L'adsorption permanente se poursuit avec la pression relative croissante jusqu'au point où la première isotherme d'adsorption rejoint les suivantes. En ce point, plusieurs couches se sont déjà formées sur la surface du produit. A moins de supposer que certaines parties de celle-ci peuvent demeurer nues à des pressions élevées, il faut admettre que sous l'effet de la pression, des molécules adsorbées physiquement peuvent passer dans la phase de l'adsorption permanente. Cette aptitude est surtout marquée pour les échantillons calcinés sous vide et particulièrement pour les températures de transformation — bayerite: 250°, boehmite: 300 et 400° — pour lesquelles

la différence $m - m_{\infty}$ demeure importante jusqu'à $x = 0,9$. Pour ces échantillons, la distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption permanente est moins rigoureuse : une fraction de cette dernière semble liée d'une façon peu rigide; retenue jusqu'aux basses pressions, elle s'élimine au cours de la désorption de la couche monomoléculaire et pendant le dégazage qui exige des temps plus longs. De ce fait, les isothermes d'adsorption et de désorption sont légèrement décalées dans le domaine des faibles pressions relatives. Cependant, ce phénomène, qui se reproduit à chaque cycle, ne peut être confondu avec l'hystérésis, dont la fin est nettement marquée par un changement de pente de l'isotherme de désorption. Seule, l'isotherme d'adsorption correspond à l'adsorption physique pure (fig. 7 et 11).

La calcination sous pression atmosphérique, en présence de vapeur d'eau, réduit la réactivité de la surface. L'adsorption permanente s'achève à des pressions relatives moins élevées et le dégazage est plus rapide. Cet effet s'accroît lorsque la température de calcination augmente.

Récemment KISELEV et SMIRNOVA (44) ont étudié l'adsorption de la vapeur d'eau sur des gels d'alumine calcinés. Ils observent un décalage progressif des isothermes avant l'obtention d'un cycle reproductible et concluent à l'impossibilité de mesurer les surfaces spécifiques au moyen des isothermes de vapeur d'eau; en prenant zéro pour origine de l'isotherme, ils obtiennent en effet une valeur 5 fois supérieure à celle calculée à partir de l'isotherme de méthanol. En ne tenant compte sur l'isotherme de vapeur d'eau publiée par ces auteurs que de l'adsorption physique du cycle reproductible, c'est-à-dire en retranchant la quantité m indiquée par eux-mêmes, nous avons obtenu, par contre, une valeur de la surface voisine de celle se rapportant à l'adsorption de méthanol.

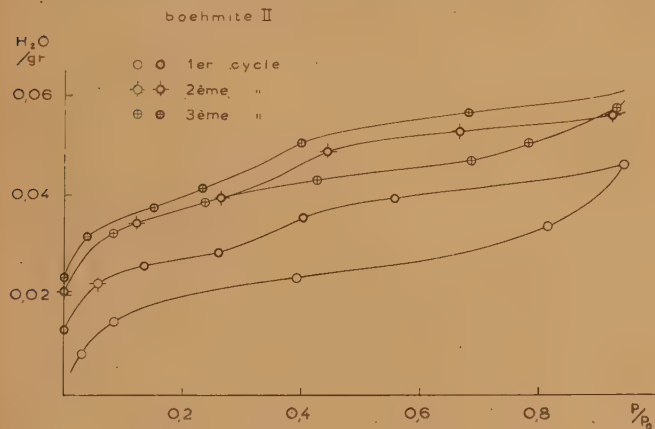


Fig. 18. — Décalage des isothermes de H_2O .

Le décalage des isothermes, observé par KISELEV et SMIRNOVA, est probablement dû à des dégazages insuffisants ou à des saturations d'abord incomplètes au cours de l'adsorption. L'effet de ce dernier facteur peut être important lorsque l'adsorption permanente ne s'achève qu'à proximité de la saturation. Il est illustré par l'expérience suivante, réalisée sur une boehmite bien cristallisée, incomplètement décomposée par une calcination sous vide à 480° (fig. 18). L'échantillon a subi trois cycles successifs d'adsorption-désorption; en fin de parcours de l'isotherme d'adsorption, les durées de contact avec la vapeur saturée ont été respectivement 1, 5 et 4 h; le dégazage a nécessité chaque fois 7 h. Les valeurs correspondantes de m sont : 1,30, 2,07 et 2,35; la forme des isothermes de désorption demeure inchangée; elles peuvent être amenées en coïncidence par une translation parallèle à l'axe des abscisses. La valeur de la surface est constante : $54 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir de la seconde opération l'adsorption phy-

sique intervient donc seule au début de chaque isotherme; ce n'est qu'à proximité de la saturation que l'adsorption permanente augmente progressivement.

L'adsorption permanente ne modifie pas sensiblement la grandeur de la surface: l'adsorption de vapeur organique après un cycle de vapeur d'eau fournit pour la boehmite et le gel de silice calcinés sous pression atmosphérique, une valeur de 10 à 15 % inférieure à celle obtenue avec la même vapeur sur la surface initiale. La diminution de la surface peut être plus importante lorsque le produit présente une porosité très fine et une adsorption permanente élevée.

L'étude de l'élimination de l'eau retenue a été effectuée en opérant le dégazage à des températures croissantes. Pour tous les produits, le départ d'eau est progressif et ne s'achève que vers 250° . La totalité de l'eau retenue n'est pas liée avec la même énergie. L'adsorption réalisée ensuite redonne les résultats obtenus avec le produit initial. Dans le cas du gel de silice calciné sous pression atmosphérique, la première isotherme d'adsorption ne présente plus la forme particulière signalée précédemment, mais on retrouve la même valeur de m ; il semble donc bien que cette forme soit due à la présence de la vapeur d'eau au cours de la calcination.

Il résulte des observations précédentes que l'adsorption permanente est intimement liée aux modifications de structure subies par les produits. Elle caractérise la grande réactivité des produits déshydratés vis-à-vis de l'eau. La stabilité de l'eau ainsi retenue conduit à penser qu'elle participe à la formation d'un composé avec le produit adsorbant.

Dans le cas du gel de silice calcinée à 800° , la restauration de la texture sous l'influence de la vapeur d'eau a déjà été signalée. Elle doit être provoquée par la reconstitution de certains groupements OH de la surface.

Dans le cas de l'alumine, il est logique de penser que c'est l'un de ses hydroxydes qui doit constituer le stade final de l'évolution.

La possibilité de reconstitution d'un hydroxyde (boehmite) à l'autoclave à partir d'une alumine calcinée est connue depuis longtemps (45). FRICKE et JOCKERS (46) ont obtenu une réhydratation en phase liquide à 100° , ce qui constitue en quelque sorte un cas limite du traitement à l'autoclave. Plus récemment, IMELIK (47) a observé la formation d'hydroxydes d'aluminium en saturant de vapeur d'eau à 37° un gel de boehmite calciné, dans des conditions qui se rapprochent donc de celles des mesures d'adsorption.

Nous avons obtenu un résultat analogue à 25° pour nos produits. Dans le cas de la boehmite déshydratée, l'examen aux rayons X n'indique pas l'apparition d'une nouvelle phase cristalline pour un échantillon soumis seulement à quelques cycles d'adsorption-désorption. Celle-ci est décelée par contre, après 5 jours de contact avec la vapeur d'eau dans l'appareil d'adsorption. Le phénomène est plus lent en atmosphère saturée de vapeur d'eau (25 jours), mais très rapide en phase liquide (1 jour). La même phase cristalline est obtenue à partir des produits de déshydratation de la bayerite.

Pour un échantillon donné, la valeur de m varie peu avec la durée et le mode de contact avec l'eau — vapeur ou liquide — à condition que l'équilibre d'adsorption ait été atteint. Par contre, l'énergie de liaison de l'eau retenue varie avec le traitement et caractérise la formation progressive de la nouvelle phase. Ainsi l'eau retenue par un échantillon soumis à un ou deux cycles d'adsorption-désorption, est éliminée sous vide à température moins élevée que si le produit a subi le contact avec l'eau liquide : la nouvelle phase n'est décelée que dans le second cas.

D'une façon générale, les valeurs d'adsorption permanente, telles qu'elles sont indiquées dans le tableau VII, caractérisent l'aptitude à la formation de cette nouvelle phase.

Nous pouvons en conclure que si la rétention irréversible de la vapeur d'eau est un phénomène rapide puisqu'elle

est achevée en phase vapeur après parcours complet de la première isotherme, la réorganisation de cette eau, qui conduit à l'apparition d'une nouvelle phase cristalline, est un processus lent. L'eau qui est un facteur d'ordre du réseau cristallin, favorise ce réarrangement.

V. — Adsorption à partir d'un courant gazeux.

Dans le cas d'un produit poreux, le phénomène d'adsorption est soumis à l'influence de la diffusion. Pour des pressions suffisamment faibles, le transport de matière se fait par écoulement moléculaire dans les capillaires et par diffusion superficielle sur les parois (48). Pour l'adsorption d'une vapeur à partir d'un courant gazeux, la diffusion dans la phase gazeuse est de plus susceptible de jouer un rôle. BARRER (49) fait remarquer que dans des canaux très étroits, les molécules ne quittent jamais le champ de forces de la surface. La disposition de cette dernière doit donc influer sur le processus d'adsorption.

VREEDENBERG et Van Nieuvoys (50) ont établi une équation de la vitesse d'adsorption liée à celle de l'isotherme par une modification de la théorie de LANGMUIR. Cette équation ne s'applique toutefois qu'à l'adsorption monomoléculaire et ne tient pas compte des conditions opératoires. De son côté, WICKÉ a étudié l'adsorption du gaz carbonique à partir d'un courant d'azote le long d'une colonne adsorbante (51) et la diffusion de ce gaz dans un milieu poreux (52).

Nous nous proposons d'étudier, par la mesure des quantités adsorbées, la façon dont interviennent la texture du produit et les conditions opératoires dans la composition de la vitesse globale d'adsorption (53). Les essais sont effectués pour l'adsorption de vapeur d'eau soit à partir d'un courant gazeux, soit dans une atmosphère au repos. La pression de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse représente 96 % de la saturation. Les résultats sont interprétés au moyen des isothermes d'adsorption.

Mode opératoire

1^{re} méthode :

Les produits, sous forme de pastilles, sont calcinés pendant 14 h sous pression atmosphérique, à des températures échelonnées de 100 en 100° entre 300 et 800°. L'échantillon calciné est disposé dans un tube en U immergé dans un thermostat à eau, dont la température est réglée à $25 \pm 0,05$ par un thermomètre à contact de mercure.

Un courant d'azote, sous un débit constant, traverse plusieurs flacons laveurs à fritte remplis d'une solution d'acide sulfurique de concentration déterminée, le tube en U, puis un barboteur à acide sulfurique concentré, afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau à la sortie du thermostat. La concentration de l'acide sulfurique dans le flacon laveur précédant le tube en U ne varie pas au cours des essais, ce qui indique que l'équilibre de tension de vapeur d'eau est atteint entre le liquide et le courant gazeux. A des intervalles de temps déterminés, le tube en U est enlevé, séché, pesé dans un verre à tare étanche et remis en place. Cette opération dure toujours le même temps et n'apporte pas de perturbation.

Des essais ont été réalisés avec des débits variables. Lorsque celui-ci augmente, la quantité adsorbée pendant la première période de 2 h tend vers une limite pratiquement atteinte pour un débit de 20 l/h; l'influence du débit s'atténue dès la seconde période. Nous avons opéré avec un débit de 10 l/h qui correspond à une vitesse linéaire de 4 cm/sec et pour lequel la quantité absorbée au cours de la première période n'est pas trop importante par rapport à la quantité totale.

La durée d'une expérience varie de 2 à 6 jours; la fin de l'adsorption est vérifiée par la constance de poids pendant 12 h.

2^e méthode.

Les essais sont réalisés dans un dessiccateur. Les produits, pastilles ou poudre, sont disposés en couche mince dans des nacelles plates et maintenus à température constante au-dessus d'une solution d'acide sulfurique de même concentration que celle utilisée pour les mesures par la première méthode.

L'établissement de l'équilibre d'adsorption demande des temps notablement supérieurs à ceux des expériences précédentes : 9 à 12 jours pour le gel de silice, 14 à 18 pour la boehmite et la bayerite, 30 à 45 pour la silice précipitée.

Résultats :

L'adsorption est exprimée en grammes de vapeur d'eau par gramme d'adsorbant, en fonction du temps, en heures. Nous avons utilisé la représentation semi-logarithmique

$$\text{Log}(1 - S) = f(t) \quad (1)$$

où S est le rapport de la quantité de vapeur adsorbée à l'instant t à celle adsorbée à la saturation. Lorsqu'une relation linéaire est obtenue entre les deux membres de l'équation (1), la variation de S en fonction de t s'exprime par l'équation suivante, employée par WICKÉ :

$$S = 1 - be^{-kt} \quad (2)$$

Les résultats obtenus par les deux méthodes décrites plus haut permettent de faire les observations suivantes :

Chaque produit possède une courbe d'adsorption caractéristique, dont la forme générale ne varie pas :

- que l'adsorption ait lieu selon la 1^{re} ou la 2^e méthode;
- que le produit soit en poudre ou en pastilles.

L'évolution de la courbe d'adsorption avec la température de calcination est également particulière à chaque produit.

La figure 19 représente la variation en fonction du temps, de la quantité adsorbée, rapportée à la quantité adsorbée à saturation (trait plein) ou au poids de l'adsorbant (trait discontinu), pour les échantillons calcinés à 400°. Dans le cas de la silice précipitée, les deux courbes sont confondues, puisque le produit adsorbe son propre poids de vapeur d'eau.

Le classement est le suivant, dans l'ordre des capacités d'adsorption croissantes :

Bayerite, boehmite, gel de silice, silice précipitée.

Cet ordre est l'inverse de celui des pentes à l'origine et il est modifié à plusieurs reprises en fonction du temps.

Ce comportement ne peut s'expliquer que si le processus d'absorption suit dans chaque cas une loi particulière. Nous allons voir dans quelle mesure cette loi est déterminée par la surface spécifique et la texture du produit.

Soient d la quantité de vapeur d'eau adsorbée par 1 g de produit, pendant la première heure, à partir d'un courant gazeux, et n la quantité correspondant sur l'isotherme à la formation d'une couche monomoléculaire (déterminée par l'équation B.E.T.). Le rapport n/d pour tous les produits, calcinés à différentes températures, demeure constant à ± 5 %. L'adsorption initiale est donc proportionnelle à la surface spécifique. Il convient de noter pourtant que :

- la surface varie de 100 à 250 m²/g suivant l'échantillon;
- celui-ci est mis en présence de vapeur d'eau sous la pression relative 0,96 alors que la couche monomoléculaire se complète à une pression beaucoup plus faible;
- l'isotherme d'adsorption présente une forme variable (type II ou IV).

Il est intéressant de rapprocher ce résultat de celui obtenu par CALVET (54) dans la mesure microcalorimétrique des débits de chaleur au cours de l'adsorption de vapeur

d'eau. Cet auteur observe, en effet, une discontinuité brutale correspondant à l'achèvement du film monomoléculaire qui se forme en premier lieu, bien que le produit soit mis en présence de vapeur saturée. Par ailleurs, INNES (55) a établi une méthode rapide de détermination de la surface basée sur la formation préalable d'une couche monomoléculaire d'azote, admis au contact du produit sous débit constant à -195° .

courbes précédentes, mais l'adsorption totale est plus faible. Pour 700° et 800° , par contre, la pente à l'origine est plus faible, mais la quantité totale adsorbée est à peine inférieure à la quantité maximum, obtenue à 500° .

L'existence d'une longue portion presque rectiligne des isothermes se traduit par la validité de l'équation (2) dans un domaine étendu d'adsorption, pour S compris entre 0,2 et 0,8. La réalisation rapide de l'équilibre est liée à

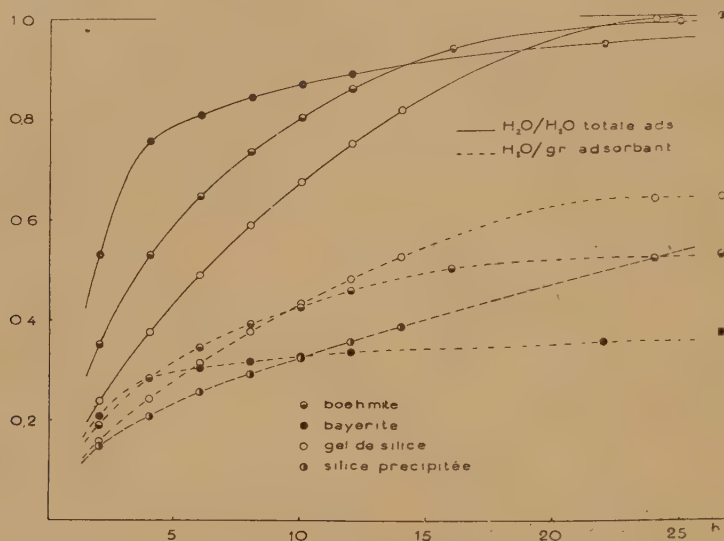


Fig. 19. — Cinétique d'adsorption.

Si la vitesse d'adsorption initiale est déterminée par la surface spécifique, la forme de la courbe d'adsorption est liée à l'allure générale de l'isotherme. Cette relation apparaît dans le cas de chaque produit.

BOEHMITE (fig. 20).

Les courbes d'adsorption des échantillons calcinés à 400° , 500° et 600° , sont voisines sur toute leur longueur

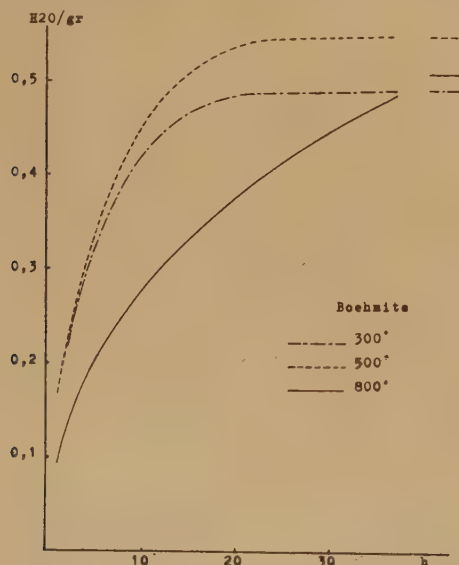


Fig. 20. — Cinétique d'adsorption de la boehmite.

l'appartenance de l'isotherme au type IV, à palier de saturation. La diminution progressive de la pente de la transformée semilogarithmique, lorsque la température de calcination augmente, indique que l'isotherme conserve sa forme tout en subissant un décalage vers les pressions relatives élevées.

BAYERITE (fig. 21).

Les courbes d'adsorption présentent une discontinuité qui va en s'atténuant lorsque la température de calcination augmente : la vitesse d'adsorption est d'abord élevée puis tombe sans transition à une valeur très faible, de sorte que l'équilibre est atteint plus lentement que dans le cas de la boehmite.

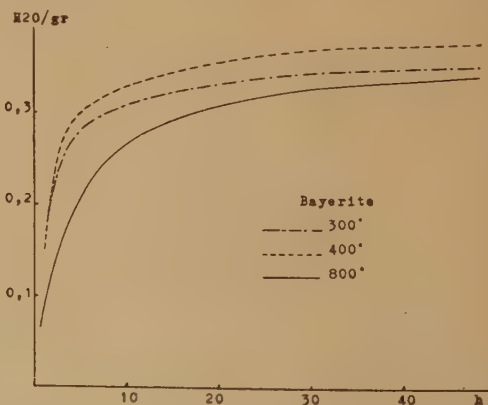


Fig. 21. — Cinétique d'adsorption de la bayerite.

avec un maximum à 500° tant pour la pente à l'origine que pour l'adsorption totale. Pour 300° , la portion initiale de la courbe est presque confondue avec celle des

La plus forte pente à l'origine est obtenue à 300° et 400° , ce qui indique une évolution thermique différente de celle de la boehmite. A l'exception des échantillons

300 et 800°, les courbes convergent vers la même valeur d'équilibre, en dépit de pentes à l'origine variables.

La représentation semi-logarithmique met en évidence la discontinuité signalée plus haut, qui correspond à la quantité de vapeur adsorbée à la fin du palier intermédiaire de l'isotherme. La disparition de cette discontinuité à 700° correspond à une transformation de l'isotherme à partir de cette température. L'établissement lent de l'équilibre d'adsorption s'explique par la forme asymptotique de l'isotherme au voisinage de la saturation.

GEL DE SILICE (fig. 22).

De même que les isothermes, les courbes d'adsorption de ce produit présentent une analogie avec celles de la

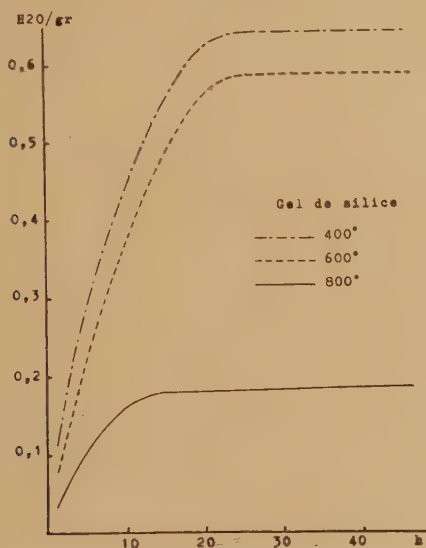


Fig. 22. — Cinétique d'adsorption du gel de silice.

boehmite. La pente à l'origine est plus faible, mais elle décroît lentement. Au palier de saturation plus marqué de l'isotherme correspond, pour la courbe, un achèvement plus brusque de l'adsorption. L'équation (2) cesse d'être vérifiée pour S supérieur à 0,6.

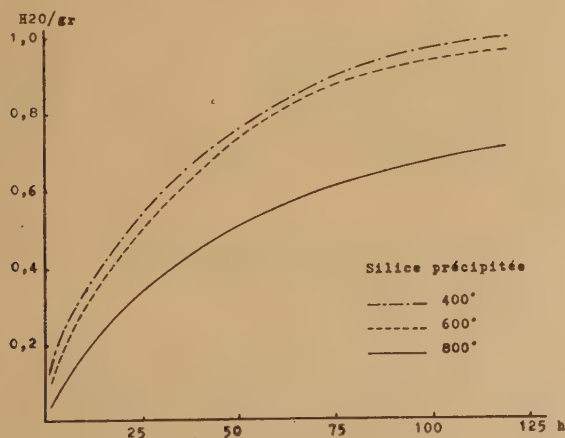


Fig. 23. — Cinétique d'adsorption de la silice précipitée.

L'évolution du gel aux températures élevées est différente de celle de la boehmite, puisque la pente à l'origine et l'adsorption totale diminuent simultanément. Cette diminution devient importante à 700 et surtout à 800°.

SILICE PRÉCIPITÉE (fig. 23).

C'est le produit pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint le plus lentement: les expériences durent de 150 à 180 h. La quantité totale adsorbée est par contre la plus élevée. La faible vitesse d'adsorption s'explique par l'emplacement de la portion ascendante de l'isotherme dans le domaine des pressions relatives élevées. En raison de la longueur de cette portion ascendante, l'équation (2) possède un domaine de validité étendu, pour S compris entre 0,2 et 0,7.

Le faible changement dans la forme de la courbe d'adsorption pour les échantillons calcinés entre 400 et 700° indique que la texture de la silice précipitée varie peu dans ce domaine de température.

Les résultats précédents mettent en évidence l'influence de la forme de l'isotherme sur l'adsorption à partir d'un courant gazeux pour des produits présentant des textures variées. Cette influence apparaît également lorsque l'adsorption est effectuée pour un même produit à différentes pressions relatives de vapeur d'eau.

La figure 24 indique, pour la boehmite et la bayerite calcinées à 400° les isothermes (1) ainsi que les courbes d'adsorption, en coordonnées semi-logarithmiques, correspondant aux mesures effectuées sous les pressions relatives 0,79 et 0,96 (2).

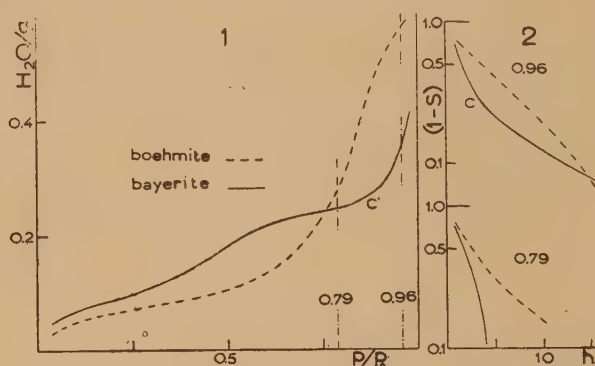


Fig. 24. — Cinétique d'adsorption et isotherme.

Pression relative 0,96:

Comme nous l'avons vu plus haut, l'achèvement rapide de l'adsorption dans le cas de la boehmite est lié à la courbure de l'isotherme tournée vers l'axe des abscisses. Pour la bayerite, la discontinuité de la courbe d'adsorption (point C) correspond à la quantité de vapeur adsorbée à la fin du palier intermédiaire (point C'); l'achèvement de l'adsorption au delà du point C est lent en raison de la forme asymptotique de l'isotherme au voisinage de la saturation.

Pression relative 0,79:

En ce point, les deux isothermes ont un aspect différent de celui qu'elles présentent pour la pression relative 0,96: celle de la bayerite possède un palier et celle de la boehmite une portion ascendante. Il en résulte une allure inversée des courbes d'adsorption.

Nous pouvons conclure par les observations suivantes:

La vitesse d'adsorption d'une vapeur à partir d'un courant gazeux est déterminée essentiellement par la texture du produit adsorbant; au cours de l'adsorption, le produit semble se trouver approximativement en équilibre avec la vapeur à une pression progressivement croissante.

La vitesse initiale d'adsorption est sensiblement proportionnelle à la surface spécifique du produit.

Pour une pression relative donnée, la forme de la courbe d'adsorption à l'approche de l'équilibre est liée à la variation de la pente de l'isotherme en ce point; l'équilibre est atteint rapidement si la pente diminue et inversement.

VI. — Porosité.

TABLEAU VIII.

L'étude des isothermes d'adsorption nous a permis d'observer que la porosité n'est pas liée d'une façon simple à la surface spécifique : un même volume poreux peut être constitué par de nombreux capillaires fins ayant une grande surface totale ou bien par de larges pores présentant une faible surface.

Un adsorbant réel possède généralement des pores de ces deux espèces, désignés sous le nom de *micropores* et *macropores*. Certains auteurs appellent volume microporeux celui qui est constitué par les pores de rayon inférieur à 100 Å, tandis que d'autres étendent cette qualification à tout le volume déterminé par adsorption de vapeur saturée (56). Théoriquement, lorsque le mouillage est parfait et que la pression de saturation est atteinte, la vapeur doit se condenser dans tous les pores, y compris les plus larges. En fait, la pression de saturation ne s'établit jamais réellement au niveau des pores. On peut se reporter à ce sujet à l'étude de PACAUD (57) sur l'état hygrométrique de l'atmosphère surmontant un plan d'eau. Le volume obtenu par adsorption sous la pression relative 0,98 par exemple, correspond au remplissage des pores de rayon inférieur à quelques centaines d'angströms.

La détermination du volume microporeux en présence de vapeur saturée fournit des valeurs reproductibles et ne variant pas avec la vapeur employée, malgré le manque de précision théorique de la méthode — la vraie pression d'équilibre n'étant pas connue. Ceci est dû au fait que les deux systèmes de pores sont généralement distincts, principalement pour les produits donnant des isothermes à palier de saturation (58).

L'étude des volumes micro- et macroporeux permettra de compléter la connaissance de la texture des produits; la microtexture est représentée sur les courbes de distribution des pores (fig. 4).

Mode opératoire :

Les mesures sont faites sur des pastilles, après calcination sous pression atmosphérique.

Le volume microporeux est obtenu par adsorption de vapeur (H_2O , $CHCl_3$, CCl_4 , C_2HCl_3 , C_6H_{12}) en dessiccateur, à température ambiante.

Le volume poreux total est déterminé sur les pastilles préalablement saturées de vapeur, après immersion dans le liquide générateur de cette vapeur, puis séchage superficiel.

Dans le cas de l'eau, des modes de séchage variés, essayés sur de nombreuses pastilles, n'ont pas introduit d'écarts supérieurs à 3 %. L'évaporation, très lente, permet des mesures précises. La détermination directe du volume poreux par immersion des pastilles non saturées de vapeur peut conduire, dans certaines cas, à des valeurs de 10 % inférieures aux précédentes : le liquide ne peut pénétrer rapidement dans tous les capillaires.

La densité apparente est calculée à partir des dimensions géométriques des pastilles. Aucune variation n'est observée au cours de l'adsorption, dans les limites de sensibilité des mesures.

Le volume poreux total est également déterminé par le calcul à partir des densités apparentes des pastilles et des densités absolues des produits.

Résultats :

Les résultats, rassemblés dans le tableau VIII donnent lieu aux observations suivantes :

1) Les valeurs du volume microporeux déterminées à l'aide de vapeurs organiques sont égales entre elles, mais généralement inférieures à celles qui sont obtenues au moyen de la vapeur d'eau (de 8 % au maximum : voir col. 2 et 3).

		1	2	3	4	5	6
Boehmite.....	n. c.	1,29	16	16	26		34
	400°	0,93	54	58,5	74	75	69
	800°	0,99	53	57,5	67	70	66
Bayerite.....	n. c.	1,49	20,5	20	24,5		37
	400°	1,14	50	52	58,5	58	67
	800°	1,19	48	49	54,5	55	65
Gel de silice....	n. c.	0,80	54	55	79	77,5	63
	400°	0,75	63	68,5	89	87	67
	800°	1,06	28,5	30	53	49,5	56
Silice précipitée..	n. c.	0,61	91,5	93,5	114	116	70
	400°	0,58	106	111	128	129	74
	800°	0,64	90	90	105	109	67

Colonne 4 = densité apparente g/cm³.

— 2 = volume microporeux (vapeurs organiques) cm³/100 g.

— 3 = — — — (vapeur d'eau) cm³/100 g.

— 4 = Volume poreux total par immersion cm³/100 g.

— 5 = — — — calculé cm³/100 g.

— 6 = — — — cm³/100 cm³.

— (n. c. = non calciné).

Cette différence peut avoir pour origine des causes diverses.

— Les molécules organiques utilisées ont un diamètre environ deux fois plus grand que celui de la molécule d'eau. Le remplissage de fins capillaires par ces molécules peut laisser inoccupé un certain espace, comme l'ont fait remarquer FOSTER et BROAD (59). Cette différence ne peut être cependant seule en cause, puisque l'écart observé est variable, et qu'il est le plus faible pour la bayerite qui a les pores les plus étroits.

— Pour la boehmite et la bayerite, l'adsorption permanente de vapeur d'eau est importante et contribue à augmenter le volume total de liquide adsorbé par le produit. Cette eau peut s'intégrer au réseau cristallin sans modifier sensiblement le volume poreux.

— Dans le cas des variétés de silice, pour lesquelles l'adsorption permanente est la plus faible et l'écart entre les volumes poreux le plus important, il semble que ce soit surtout le caractère hydrophile des produits qui intervient. Nous avons vu précédemment que pour le gel de silice la chaleur nette d'adsorption de vapeur d'eau est notablement supérieure à celle des vapeurs organiques. La vapeur d'eau doit réaliser un mouillage plus complet et par suite, un meilleur remplissage des capillaires que les vapeurs organiques. Cette interprétation semble confirmée par le fait que le méthanol fournit des valeurs intermédiaires entre celles de l'eau et des composés organiques ne renfermant pas d'hydroxyles.

— Pour les produits non calcinés, l'écart est faible ou nul.

2) Les valeurs du volume poreux total déterminées par immersion dans l'eau concordent avec celles qui sont calculées à partir de la densité apparente et de la densité absolue (col. 4 et 5).

3) Pour les quatre produits étudiés, les échantillons calcinés à 400° présentent le maximum de porosité et le minimum de densité apparente.

Il est intéressant de noter que si la porosité par unité de poids varie considérablement d'un échantillon à un autre (col. 4) les écarts sont très faibles lorsqu'on rapporte les mêmes valeurs au volume d'adsorbant (col. 6). Dans la pratique, le choix d'un adsorbant est souvent déterminé par des considérations d'encombrement et non de poids.

4) La contribution du volume macroporeux au volume poreux total varie de 11 à 43 % suivant les produits et

les températures de calcination. Elle est particulièrement faible pour la bayerite qui a subi plusieurs compressions au cours de la mise en pastilles.

En ce qui concerne le volume microporeux des produits non calcinés, il convient de noter qu'il n'a pas été tenu compte de la vapeur d'eau retenue en atmosphère ordinaire, qui contribue à réduire la porosité.

Pour examiner d'une façon plus précise l'influence de la calcination, il est intéressant de comparer :

- le volume poreux de 100 g de produit initial;
 - et celui du poids restant après dégazage à 25° ou calcination à 400° de 100 g du même produit;
- ce qui revient à considérer la même pastille après dégazage, puis après calcination.

TABLEAU IX.

Produit		Initial	Dégazé à 25°	Calciné à 400°
Boehmite.....	1	46	30,5	39
	2	10	10	10
Bayerite.....	1	20	27,5	38
	2	4,5	4,5	5
Gel de silice.....	1	55	62,5	61,5
	2	24	24	18,5
Silice précipitée.....	1	93,5	100	100
	2	20,5	20,5	16

Lignes 1 = volume microporeux en $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ produit initial

Lignes 2 = volume macroporeux en $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ produit initial.

Le volume macroporeux demeure constant pour les deux variétés d'alumine et diminue légèrement pour celles de silice.

Le volume microporeux des alumines augmente sensiblement : de 28 % pour la boehmite et de 38 % pour la bayerite. Dans le cas des deux variétés de silice, la constance du volume microporeux indique que les produits ne subissent pas de modification au cours de la calcination à 400°.

5) Nous avons indiqué la transformation importante subie par le gel de silice lors de la calcination à 800°, ainsi que l'augmentation progressive de la quantité de vapeur d'eau adsorbée à la saturation au cours de cycles successifs d'adsorption-désorption.

Le même échantillon a été maintenu ensuite pendant 45 jours en atmosphère saturée de vapeur d'eau puis séché à 200°. Le volume microporeux a été déterminé par adsorption d'une vapeur organique et comparé à celui obtenu directement pour le gel calciné à 800°.

TABLEAU X.

Gel de silice	Volume ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$)	
	Microporeux	Macroporeux
Calciné à 400°.....	63	22
Calciné à 800°.....	28,5	24,5
Calciné à 800°, après traitement par la vapeur d'eau.....	38	25

Le volume microporeux du gel calciné à 800° augmente de 34 % après traitement prolongé par la vapeur d'eau, tandis que le volume macroporeux demeure constant.

La microtexture du gel, affaissée au cours de la calcination à 800° par suite de l'élimination d'une grande partie de l'eau de constitution, est restaurée partiellement par l'action de la vapeur d'eau. Ces modifications sont accompagnées des variations correspondantes de la grosseur des pastilles.

Porosité de poudres et de pastilles.

La structure de chaque produit provoque une modification particulière de sa porosité sous l'effet de la pression.

Le tableau XI indique les volumes microporeux, après calcination à 400°, des poudres et des pastilles qui en résultent par compression.

TABLEAU XI.

Echantillon	Vol. microporeux ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$)	
	Poudre	Pastilles
Boehmite.....	65	58,5
Bayerite.....	43,5	52
Gel de silice.....	69	68,5
Silice précipitée.....	145	111

Ces résultats viennent confirmer ce que nous savons déjà de la constitution des produits.

Le gel de silice, constitué par un réseau rigide de polycondensation possède un système microporeux très homogène, sur lequel la compression est sans influence.

La silice précipitée est formée d'amas de particules dont le volume microporeux est fortement réduit par la compression, ce que traduit la variation de la densité apparente (Chap. I).

Dans le cas de la boehmite, la compression peut jouer aussi un certain rôle, mais il convient de noter que la calcination à 400° provoque une modification plus poussée de la poudre que des pastilles, pour lesquelles subsiste un résidu de la phase boehmite : la variation du volume microporeux peut être liée au degré de calcination différent. L'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau de la boehmite en poudre est légèrement décalée vers les valeurs supérieures par rapport à celle des pastilles dans tout le domaine des pressions relatives (influence de la calcination) ; l'écart augmente à partir de la pression relative 0,9 (influence de la compression), mais l'isotherme conserve la même forme. L'absence d'une rigidité absolue de la structure est liée probablement à l'existence de larges pores, ainsi que l'indique le palier de saturation incomplet de l'isotherme.

La bayerite est constituée par des cristallites entre lesquels se fait la condensation capillaire. L'isotherme est du type II. La compression a pour effet, en réduisant certains espaces interparticulaires, de diminuer la pression à laquelle ceux-ci se remplissent par condensation. Pour cette raison, les pastilles possèdent un volume microporeux plus élevé que la poudre initiale. Les isothermes d'adsorption sont confondues jusqu'à la pression relative 0,9, indiquant que la porosité interne du produit n'a pas varié. Seule la portion asymptotique présente une pente plus forte dans le cas des pastilles.

La compression semble donc avoir une influence différente suivant le genre de texture du produit.

Lorsque l'isotherme n'est pas du type II, la compression est susceptible de réduire le volume microporeux, si la structure n'est pas absolument rigide. Rappelons que l'isotherme de la silice précipitée est d'un type mal défini, différent du type II.

Lorsque l'isotherme appartient au type II, sa portion asymptotique, domaine de la condensation capillaire entre

les particules, peut être décalée vers les valeurs supérieures sous l'effet d'une compression.

Dans les deux cas, la fraction de la texture ainsi modifiée correspond aux espaces supérieurs à 100 angströms, c'est-à-dire aux pressions relatives d'adsorption élevées (40). Pour aucun des produits examinés nous n'avons observé un changement du type de l'isotherme. Le résultat obtenu par CARMAN et RAAL (60) — passage du type II au type IV de l'isotherme d'une silice, par suite d'une compression — ne saurait être généralisé.

Détermination du volume microporeux.

Le volume microporeux fournit des indications intéressantes sur les propriétés des produits adsorbants. Il est utile de disposer d'une méthode simple et rapide de détermination de cette grandeur, afin de comparer des produits entre eux ou de déceler les évolutions qu'ils subissent.

Le mode opératoire le plus simple est l'adsorption de vapeur en dessiccateur, applicable aux poudres aussi bien qu'aux pastilles. Toutefois, l'établissement de l'équilibre est lent entre le solide et la phase gazeuse.

Nous avons constaté précédemment que la vitesse d'adsorption est déterminée par la forme de l'isotherme, c'est-à-dire par la distribution des pores. Cette dernière varie notablement d'un produit à un autre. De plus, la texture évolue d'une façon spécifique pour chaque produit en fonction de la température de calcination.

Pour obtenir des valeurs comparables, il faut donc faire la mesure le plus près possible de la saturation, puisque le processus de l'adsorption varie d'un échantillon à un autre. Or, l'adsorption de vapeur d'eau en dessiccateur, à température ambiante, est très lente. Les valeurs suivantes sont obtenues pour les produits calcinés à 400° :

TABLEAU XII.

Fraction adsorbée %	Boehmite	Bayerite	Gel de silice	Silice précipitée
Après 1 jour....	68	58	57	30
— 3 jours....	92	67	94	57
— 8 jours....	97	87	100	89
— 15 jours....	100	96		96
— 30 jours....		100		100

La diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse au repos ralentit l'adsorption (dans le cas d'un courant gazeux, l'adsorption est plus rapide). A 20°, la pression de saturation de la vapeur d'eau n'est que 17,5 mm Hg, soit 2,3 % de la pression atmosphérique.

On peut augmenter la pression partielle de la vapeur dans la phase gazeuse en élevant la température ou en réduisant la pression totale. Toutefois, ces modifications introduisent des complications opératoires importantes qui diminuent l'intérêt de la méthode.

L'emploi de certaines vapeurs organiques pour la détermination du volume microporeux présente un double avantage :

1) Les vapeurs indiquées précédemment fournissent des valeurs très voisines de celles obtenues au moyen de la vapeur d'eau et possèdent, à la même température, des pressions de saturation beaucoup plus élevées. L'influence de la diffusion est, par suite, moins importante.

2) Il est une autre raison pour que l'équilibre soit atteint plus rapidement avec ces vapeurs qu'avec la vapeur d'eau.

Selon la théorie de la condensation capillaire (Chap. III) la pression relative de vapeur x à laquelle se remplissent

les pores d'un rayon donné, est obtenue par la formule de KELVIN. La valeur de x est d'autant plus faible que le produit σV (tension superficielle $\times$ volume moléculaire du liquide) est plus élevé.

Les isothermes d'adsorption se trouvent donc décalées vers les faibles pressions relatives lorsque le produit σV augmente. C'est le cas, par exemple, des isothermes de H_2O , C_6H_{12} et C_7H_{16} sur gel de silice calciné à 400° (fig. 13 et 14); les valeurs de σV pour ces molécules étant proportionnelles aux nombres 1, 2,16, 2,29, la saturation a lieu pour des valeurs décroissantes de la pression relative.

Le tableau XIII indique la fraction de la quantité totale, adsorbée en 24 h par les échantillons calcinés à 400°.

TABLEAU XIII.

	H_2O	C_2HCl_3	CCl_4	$CHCl_3$
P_0 (20°) mm Hg.....	17,5	56	91	160
$K\sigma V$	1	2,0	1,9	1,7
Boehmite.....	68	94	98	98
Bayerite.....	58	85	92	94
Gel de silice.....	57	99	99	99
Silice précipitée.....	30	88	97	98

Afin de limiter l'évaporation, il convient d'effectuer les pesées dans des récipients tarés, hermétiquement clos. Avec le chloroforme, l'évaporation nuit à la précision; le trichloréthylène et le tétrachlorure de carbone sont, par contre, d'un emploi commode. La densité élevée de ces liquides augmente la précision des mesures de volume.

Dans le cas de la bayerite, l'augmentation de la vitesse d'adsorption est relativement moins importante que pour les autres produits. Cela tient au fait que la bayerite présente une isotherme du type II pour laquelle les deux systèmes de capillaires, micro- et macroporeux, ne sont pas distincts.

Pour la silice précipitée, au contraire, l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau est d'un type mal défini et il n'est pas possible de conclure s'il existe ou non un palier de saturation. La grande vitesse d'adsorption observée pour les vapeurs organiques montre que si le système microporeux possède une distribution étalée, il n'en est pas moins distinct du système macroporeux. L'isotherme appartient en fait au type IV.

Ces deux exemples indiquent le parti que l'on peut tirer dans les cas douteux de l'adsorption de vapeurs organiques.

En résumé, l'augmentation de la vitesse d'adsorption est obtenue :

- par l'élévation de la pression de saturation;
- par le décalage de l'isotherme vers les faibles pressions relatives.

CONCLUSION

De nombreuses méthodes d'examen de produits adsorbants sont basées sur la mesure d'une propriété d'adsorption. Toutefois, un phénomène d'adsorption est déterminé à la fois par la nature de l'adsorbant et celle de l'adsorbant, et il est nécessaire de chercher dans chaque cas la véritable signification de la mesure.

La détermination d'isothermes de vapeurs à 25° permet le calcul de la surface spécifique par l'application de la théorie BET ou de celle de la condensation capillaire. Les deux méthodes fournissent des valeurs concordantes.

Parmi les molécules organiques examinées, celle de cyclohexane présente le même encombrement — $40 \text{ \AA}^2$ environ — à la surface d'adsorbants différents. Elle se prête bien à la mesure des surfaces spécifiques, sous réserve que le produit ne possède pas de pores de dimensions trop faibles. Les molécules d'heptane normal et de benzène sont susceptibles d'occuper à la surface une position variant avec la dimension des pores.

Conformément à la théorie de la condensation capillaire, la position de l'isotherme dans le domaine des pressions relatives est déterminée par la valeur du produit (volume moléculaire $\times$ tension superficielle) pour la molécule considérée.

L'étude des isothermes de vapeur d'eau permet de distinguer pour tous les produits examinés — aluminés et silices — l'adsorption physique d'une adsorption permanente. L'adsorption permanente n'intervient que pendant la première adsorption sur le produit déshydraté. On obtient à partir de l'isotherme de la désorption un cycle reproductible. La diminution de la surface spécifique après adsorption permanente est fonction de l'importance de celle-ci. L'adsorption permanente de vapeur d'eau est liée aux modifications de structure subies par les produits au cours de la déshydratation. Dans le cas de l'alumine, elle peut conduire à la formation de l'un des hydroxydes d'aluminium. Toutefois, la fixation irréversible de l'eau est plus rapide que son réarrangement dans un nouveau réseau cristallin.

Les isothermes d'adsorption d'azote au voisinage de 0° sont sensiblement linéaires dans le domaine de 0 à 400 mm Hg. Les chaleurs différentielles d'adsorption de l'ordre de 3 000 calories, ne sont pas caractéristiques des propriétés des produits. Dans chaque cas, la variation de la pente de l'isotherme est cependant parallèle à celle de la surface spécifique.

Les mesures d'adsorption d'une vapeur à partir d'un courant gazeux indiquent que la vitesse d'adsorption est déterminée essentiellement par la texture du produit adsorbant, c'est-à-dire par la forme de l'isotherme; au cours de l'adsorption, le produit semble se trouver approximativement en équilibre avec la vapeur à une pression progressivement croissante. La vitesse initiale d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique, même lorsque la pression relative de la vapeur dans le gaz est très élevée. L'estimation rapide de la surface est donc possible au moyen d'une mesure de la vitesse d'adsorption.

Le système poreux d'un adsorbant comprend les micropores et les macropores. Seul, le volume microporeux caractérise un produit et évolue avec les traitements que subit celui-ci. Il peut être rapidement déterminé par adsorption de certaines vapeurs organiques. La compression peut avoir une influence différente suivant le genre de texture. Dans tous les cas examinés cette influence ne s'exerce que sur les espaces supérieurs à 100 Å et sans qu'il y ait changement du type de l'isotherme.

Les produits examinés présentent les propriétés suivantes :

La boehmite étudiée a le caractère d'un gel; sa teneur en eau de constitution correspond à la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,92 \text{ H}_2\text{O}$. Les courbes de déshydratation sous vide et sous pression atmosphérique indiquent un départ d'eau progressif entre 100 et 400° . Le produit initial présente déjà une surface importante que la calcination dans les conditions optimales ne contribuera à augmenter que de 50 %. Les isothermes d'adsorption sont du type IV (classification de BRUNAUER). Les échantillons calcinés sous pression atmosphérique ont des pores plus larges et une surface plus faible que les échantillons calcinés sous vide; leur volume poreux total est plus élevé.

La bayerite est un produit bien cristallisé, ainsi que l'indiquent ses courbes de déshydratation. La calcination augmente notablement sa surface spécifique qui atteint un maximum lorsque disparaît la structure de la bayerite. Les isothermes sont du type II; à palier de saturation

intermédiaire. La calcination à température élevée provoque une transformation plus profonde de la texture que dans le cas de la boehmite.

Le gel de silice est constitué par un réseau rigide de polycondensation. Les isothermes appartiennent au type IV et indiquent une distribution très homogène des pores. La calcination à 800° provoque un début de cristallisation et une modification profonde du produit: la surface et le volume poreux sont réduits considérablement; ce phénomène correspond à une composition critique voisine de $\text{SiO}_2 \cdot 0,015 \text{ H}_2\text{O}$; un traitement prolongé par la vapeur d'eau conduit à une restauration partielle de la texture.

La silice précipitée est constituée de particules distinctes; sa texture poreuse est particulièrement hétérogène et très sensible à l'influence de la compression. Les isothermes sont d'un type mal défini: la plus grande partie de l'adsorption a lieu pour des pressions relatives élevées. Les propriétés du produit évoluent moins rapidement que celles du gel sous l'effet d'une température élevée.

L'examen des produits précédents suggère une différence fondamentale entre les silices et les aluminés: alors que les premières possèdent des propriétés adsorbantes dès leur précipitation, les secondes n'atteignent le maximum d'activité qu'à la suite d'une transformation de leur structure. La boehmite présente une évolution de la texture peu différente de celle des variétés de silice, en raison de son état mal organisé; toutefois, l'adsorption permanente de vapeur d'eau n'augmente considérablement que lorsque la structure initiale du produit disparaît sous l'effet de la température. Une adsorption permanente élevée caractérise un état réactif des systèmes étudiés.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. C. STUMPE, A. S. RUSSELL, J. W. NEWSAME et C. M. TUCKER, *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, 1398.
- (2) H. THIBON, J. CHARRIER et R. TERTIAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **48**, 384.
- (3) L. BLANCHIN, B. IMELIK et M. PRETTRE, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 1029.
- (4) R. FRICKE et E. V. RENNKAMPF, *Naturwiss.*, 1936, **24**, 762.
- (5) F. HUTTIG, *Z. Anorg. Chem.*, 1931, **198**, 231.
- (6) R. FRICKE, *Angew. Chem.*, 1947, **A** 59, 162.
- (7) W. A. WEYL, *Research.*, 1950, **3**, 230.
- (8) B. IMELIK et Y. CARTERET, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **48**, 864.
- (9) B. IMELIK, S. TEICHNER et Y. CARTERET, *J. de Chim. Phys.*, 1951, **48**, 1.
- (10) R. S. HANSEN, *J. Phys. Coll. Chem.*, 1950, **54**, 411.
- (11) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- (12) G. F. HUTTIG, *Monatsh.*, 1948, **78**, 177.
- (13) G. F. HUTTIG et O. TREIMER, *Kolloid. Z.*, 1950, **149**, 69.
- (14) R. SZIGMONDY, *Z. anorg. Chem.*, 1911, **71**, 356.
- (15) J. W. MC BAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 699.
- (16) A. G. FOSTER, *Trans. Far. Soc.*, 1932, **28**, 645.
- (17) L. H. COHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 433.
- (18) L. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 98.
- (19) L. H. COHAN *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 98.
- (20) A. G. FOSTER, *J. Phys. Coll. Chem.*, 1951, **55**, 638.
- (21) T. D. OULTON, *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 1296.
- (22) W. D. HARKINS et G. JURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 919.
- (23) R. FRICKE et K. JOCKERS, *Z. anorg. Chem.*, 1951, **265**, 41.
- (24) A. WHEELER, *Catalysis Symposia, Gibson Island A.A.A.S., Conferences* (1945 et 1946).
- (25) C. G. SHULL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1405.
- (26) E. P. BARRETT, L. G. JOYNER et P. P. HALENDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
- (27) W. BACHMANN et L. MAIER, *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **163**, 61.
- (28) W. A. PATRICK et L. H. COHAN, *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 437.
- (29) L. M. PIDGEON, *Can. J. Res.*, 1934, **10**, 713.
- (30) H. K. LIVINGSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 569.
- (31) J. F. JOLIET, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 405.
- (32) H. K. LIVINGSTON, *J. Coll. Science*, 1949, **4**, 447.
- (33) W. D. HARKINS et E. H. LOESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3427.

- (33) J. F. JOLIET, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 509.
 (34) R. N. SMITH, C. PIERCE et H. CORDES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5595.
 (35) R. FRICKE et O. EBERSPÄCHER, *Z. Anorg. Chem.*, 1951, **265**, 21.
 (36) K. A. KRIEGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2712.
 (37) S. J. GREGG et K. S. SING, *J. Phys. Coll. Chem.*, 1951, **55**, 592, 597.
 (38) S. BRUNAUER, *The adsorption of gases and vapors*, Princeton, 1943.
 (39) W. O. MILLIGAN et H. H. RACHFORD, *J. Phys. Chem.*, 1947, **51**, 333.
 (40) R. A. VAN NORDSTRAND, W. E. KREGER et H. E. RIES JR., *J. Phys. Coll. Chem.*, 1951, **55**, 621.
 (41) A. G. FOSTER, *Disc. Far. Soc.*, 1948, **3**, 41.
 (42) W. HIRST, *Disc. Far. Soc.*, 1948, **3**, 22.
 (43) D. PAPÉE, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 952.
 (44) A. V. KISELEV et I. V. SMIRNOVA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 1948, **23**, 1018.
 (45) C. J. VAN NIEUWENBURG et H. A. J. PIETERS, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1929, **48**, 31.
 (46) R. FRICKE et K. JOCKERS, *Z. anorg. Chem.*, 1950, **262**, 3.
 (47) B. IMELIK, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 1284.
 (48) G. DAMKÖHLER, *Z. Phys. Chem.*, 1935, **174 A**, 222.
 (49) R. M. BARRER, *Disc. Far. Soc.*, 1948, **3**, 61.
 (50) H. A. VREEDENBERG et L. H. VAN NOUHOYS, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1946, **65**, 235.
 (51) E. WICKE, *Kolloid Z.*, 1939, **86**, 167, 295; 1940, **93**, 129.
 (52) E. WICKE, *Angew. Chem.*, 1947, **B 19**, 57.
 (53) D. PAPÉE, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 437.
 (54) E. CALVET, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 964.
 (55) W. B. INNES, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 759.
 (56) P. KUBELKA, *Kolloid Z.*, 1931, **55**, 129.
 (57) H. PACAUD, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 723.
 (58) A. CHRÉTIEU et D. PAPÉE, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 214.
 (59) A. G. FOSTER et D. N. BROAD, *J. Chem. Soc. London*, 1945, 366.
 (60) P. C. CARMAN et F. A. RAAL, *Nature*, 1951, **167**, 112.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés de surface et activité catalytique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 mars 1953,

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.
